АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ

31560—34880

*

№ 11 1956

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА

СОДЕРЖАНИЕ



Адрес редакции: Москва Д-219, Балтийский пос., д. 42 Б



Р

РУ

М.

Реф

31560.
уки
265-
О з
XX с
31561.
шес
хим
Изл
КПСС
31562.
тов
ла
уст
Па
10-
31563
дел
ны
Те
zei
Gr
Ztg
Ра
сра
ровка
мол.
факт
31564
Аф
(Cl
nia
W
(ан
31565
ки
Si
19
До
тера
AgN
3156
Д
17
19
89
На

XUM

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 31560—34880 **№ 11** **10 июня 1956 г.**

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

31560. **За дальнейшее развитие химической науки.**—, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, № 3, 265—269
О задачах советских химиков в связи с решениями XX съезда КПСС. Д. Т.

31561. **Химическая промышленность и наука в шестой пятилетке. Заварухин Г. В.**, Ж. общ. химии, 1956, 26, № 3, I—IV
Излагаются задачи в связи с Директивами XX съезда КПСС. Д. Т.

31562. **Итоги XX съезда КПСС и задачи институтов Академии наук УССР на 1956—1960 гг. Палладин** (Підсумки XX з'їзду КПРС і завдання установ Академії наук УРСР на 1956—1960 рр. Палладін О. В.), Вісник АН УРСР, 1956, № 4, 10—29 (укр.)

31563. **Точная терминология. Против ошибочных определений, обозначений и применения некоторых основных понятий и величин в химии. Фукс** (Exakte Terminologie. Gegen irreführende Definitionen, Bezeichnungsweisen und Gebrauch einiger chemischer Grundbegriffe und Gröben. Fuchs P.), Chemiker-Ztg, 1954, **78**, № 18, 609—614 (нем.)
Рассматриваются имеющиеся в ряде руководств и справочников неточности и противоречия в формулировках и применении понятий и обозначений ат. веса, мол. веса, эквивалента, нормальности р-ров, титра, фактора. Д. Т.

31564. **Определение древности бронзовых монет из Афин по химическому составу. Кейли, Дибел** (Chemical dating of bronze coin blanks from the Athenian Agora. Caley Earle R., Deebel Wallace H.), Ohio J. Sci., 1955, 55, № 1, 44—46 (англ.)

31565. **Было ли известно древним египтянам азотнокислое серебро? Фриц** (Kannten die alten Ägypter Silbernitrat? Fritz Felix), Chemiker-Ztg, 1954, **78**, № 6, 177—178 (нем.)
Доказывается необоснованность встречающихся в литературе указаний, что в древнем Египте применялось $AgNO_3$. И. Р.

31566. **Изготовление бумаги в Англии, 1495—1788 гг. Дженкинс** (Paper making in England, 1495—1788. Jenkins Rhys), Edgar Allen News, 1954, **33**, № 380, 41—42; № 381, 64—65; № 382, 89—90; № 383, 113—114; № 384, 136—138 (англ.)
Начало I см. РЖХим, 1954, 33695.

31567. **Химия семнадцатого века, флогистонная теория и атомистическая теория Дальтона. Партингтон** (Seventeenth-century chemistry; the phlogiston theory and Dalton's atomic theory. Partington J. R.), Nature, 1954, **174**, № 4424, 291—293 (англ.)

31568. **Столетие горелки Бунзена. Из истории химии. Дольх** (100 Jahre Bunsenbrenner — eine chemiegeschichtliche Studie. Dolch Paul), Österr. Chem.-Ztg., 1955, **56**, № 19—20, 277—285 (нем.)
См. также РЖХим, 1955, 48123.

31569. **История алюминиевой промышленности во Франции. Бодар** (Histoire française de l'alumine. Baudart G.-A.), Rev. aluminium, 1955, **32**, № 217, 35—37 (франц.; рез. англ., исп.)

31570. **Карл Байер и его метод производства глинозема.**— (Karl J. Bayer et son procédé de production de l'alumine.—), Rev. aluminium, 1955, **32**, № 217, 37—38 (франц.)

31571. **Лавуазье и его биографы. Герлак** (Lavoisier and his biographers. Guerlac Henry), Isis, 1954, **45**, Part 1, № 139, 51—62 (англ.)
Обзор работ по жизнеописанию Лавуазье. И. Р.

31572. **Д. И. Менделеев и периодическая система. Томкеев** (D. I. Mendeleieff and the periodic system. Tomkeieff S. I.), Nature, 1955, **176**, № 4490, 965—966 (англ.)
Обзор важнейших книг, посвященных Д. И. Менделееву и истории открытия периодич. закона, изданных в СССР в 1945—1953 гг. Д. Т.

31573. **Женевский конгресс 1892 г. по органической номенклатуре. Эвьё** (The Geneva Congress on organic nomenclature, 1892. Evieux E. A.), J. Chem. Educ., 1954, **31**, № 6, 326—327 (англ.)
Краткая историч. справка. Приведен групповой фотоснимок участников. В. А.

31574. **Рукописное наследие Е. С. Федорова. Раскин Н. М., Шафрановский И. И.**, Вестн. АН СССР, 1956, № 1, 71—77
Общая характеристика рукописного фонда Е. С. Федорова в Архиве АН СССР. Д. Т.

31575. **Профессор Драган Маркович. Михелич** (Profesor dr. phil. mr. ph. Dragan Marković. Mihelič F.), Arhiv kemiju, 1955, **27**, № 3, 159—160 (хорв.)

Некролог Д. Марковича (1907—1955), профессора фармацевтич. фак. Загребского ун-та, специалиста в области фармакогнозии и микрохим. методов анализа. Перечень трудов, 22 назв. Д. Т.

31576. **Александр Владимирович Палладин.** **Чаговец Р. В.,** Вопр. питания, 1956, № 1, 61—63. См. также РЖХим, 1956, 5984—5987.

31577. **П. П. Будников.** **Бережной А. С., Войнарольский Х. П.** (П. П. Будников. Бережной А. С., Войнарольський Х. П.), Вiсник АН УРСР, 1955, № 12, 57—58 (укр.). См. также 1956, 24693, 24694.

31578. **Американский исследовательский институт Баттелл.** **Вильсон** (American research comes to Europe. Wilson Robert Q.), Chem. Proc., **1955, 18,** № 12, 451—453 (англ.)

Описание деятельности промышленного исследовательского ин-та Баттелл (Battelle Memorial Institute) в США, начавшего свою работу в 1929 г. в различных областях хим. технологии. Ю. В.

31579. **О числе студентов [в США], изучающих курс общей химии.** **Смит, Маршалл** (How many students take general chemistry? Smith Otto M., Marshall Carl E.), J. Chem. Educ., 1954, **31,** № 12, 658—660 (англ.)

Методика и результаты произведенного осенью 1951 г. выборочного статистич. обследования. Д. Т.

31580. **Отделение химической аппаратуры [Оттавского университета].** **Мадонна** (Department of chemical engineering. Madonna Louis A.), Chem. in Canada, 1955, **7,** № 12, 30—32 (англ.)

Характеристики учебного профиля, сведения об учебных планах, описание здания и оборудования лаборатории, перечень учебных экспериментов и соответствующей аппаратуры. Д. Т.

31581. **Химическое отделение [Оттавского университета].** **Лемьё** (Department of chemistry. Lemieux Raymond U.), Chem. in Canada, 1955, **7,** № 12, 33—34 (англ.)

Учебное оборудование и аппаратура, общая характеристика исследований в области химии углеводов, алкалоидов, теоретич. органич. химии, кинетики и механизма р-ций, физ. химии ферментов и катализаторов. Д. Т.

31582. **О курсе физических и физико-химических методов анализа в колледже.** **Стробел** (The objectives of a college course in instrumental analysis. Strobel Howard A.), J. Chem. Educ., 1954, **31,** № 3, 159—162 (англ.)

Обсуждаются задачи и характер курса. Приведены сведения об учебном плане и программе изучения приборов в ун-те Дьюк (Дарем, С. Каролина, США). И. Р.

31583. **Из опыта подготовки химиков-исследователей.** **Кларк** (Some experiences in the training of research chemists. Clarke Hans Thacher), Chemist, 1954, **31,** № 9, 353—358 (англ.)

Замечания по вопросу подбора и подготовки научных работников в области органич. и биологич. химии. В. А.

31584. **Предложения по преподаванию органической химии.** **Митчелл** (Suggestions for teaching organic chemistry. Mitchell Robert H.), School Sci. and Math., 1954, **54,** № 7, 529—532 (англ.)

Предлагаются методич. приемы для развития у студентов активного интереса к хим. литературе. В. А.

31585. **Катализ как химический процесс.** **Киплинг** (Catalysis as chemistry. Kipling J. J.), School Sci. Rev., 1954, **35,** № 127, 336—340 (англ.)

Методическая статья. Р. Ф.

31586. **Принцип Лешателье и константа равновесия.** **Миллер** (Le Chatelier's principle and the equilibrium constant. Miller Arild J.), J. Chem. Educ. 1954, **31,** № 9, 455 (англ.)

Методические указания. Б. К.

31587. **О воспитании материалистического мировоззрения на уроках химии.** **Кабин** (Materialistliku maailmavaate kasvatamise võimalustest keemia tundides. Kabin R.), Nõukogude kool, 1955, № 12, 733—744 (эст.)

31588. **О привитии материалистических взглядов на уроках химии.** **Субботина Е.** (Химия дәресторендә донъяға диалектик-материалистик караш тәрбиәләү. Субботина Е.), Башкортостан укытыусыпы, 1955, № 11, 18—23 (башк.)

31589. **По страницам научно-популярных журналов.** **Юрков Г. К.,** Химия в школе, 1954, № 4, 70—74

Обзор полезных для учителя химии статей из 4 журналов на 1951—53 гг. Разделы: теоретич. вопросы, металлы, органич. химия, химия и сельское хозяйство. М. С.

31590. **Из опыта работы школьного лаборанта химии.** **Телембаева Ф. К.,** Химия в школе, 1954, № 1, 48—49

31591. **О газификации химической лаборатории средней школы.** **Михайлюк А. И.,** Химия в школе, 1954, № 5, 45—51

Для питания 25 горелок применена сжиженная смесь пропана и бутана в баллонах. Приведены схема газопроводки, подробные сведения об оборудовании и правила пользования. М. С.

31592. **Прибор с фильтрующей насадкой для автоматического получения газов.** **Сыроватко А. Д.,** Химия в школе, 1954, № 5, 58—59 (русс.); (帶有過濾填料層的氣體自動發生器. А. Д. 塞羅法特柯), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 6, 373 (кит.) Подробное описание и схемы прибора малой емкости. Фильтр—стеклянная вата или толченое стекло на слое обрезков стеклянных трубок. Помещаемый на фильтре реагент может быть порошкообразным. М. С.

31593. **Электрический стеклорез.** **Зданчук Г. А.,** Химия в школе, 1954, № 3, 56

31594. **Демонстрация движения ионов.** **Гельфгат А. И.,** Химия в школе, 1954, № 5, 51—55 (русс.); (離子運動的演示實驗. А. Н. 蓋利夫·特), 化學, 通報 Хуасюэ тунбао, 1955, № 10, 627—628, 630 (кит.)

Описаны прибор и подробная методика проведения опытов с применением фильтровальной бумаги для демонстрации процесса электролиза и одностороннего или встречного движения ионов H, OH, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Cr_2O_7, MnO_4. М. С.

31595. **Демонстрация в школе поглощения газов по способу противотока.** **Драницына В. Б., Малиновский В. С.,** Химия в школе, 1954, № 5, 56—57

Описаны приборы двух типов: шариковая трубка и колонка с насадкой из кусочков фаянса. Рекомендовано поглощение NH_3 р-ром H_2SO_4, содержащим фенолфталеин. М. С.

31596. **Получение хлорноватокислого калия.** **Лукьянченко А. И.,** Химия в школе, 1954, № 5, 59—60

Описание опыта для хим. кружка (нагревание р-ра хлорной извести, добавление соляной к-ты, введение KCl). М. С.

31597. **Об экскурсиях на химические производства.** **Сушко П. В.,** Химия в школе, 1954, № 3, 40—43.

Методические указания. М. С.

31598. **Опыт изучения местной промышленности.** **Норкина С. С.,** Химия в школе, 1954, № 3, 36—39

Из опыта проведения педагогич. практики студентов пед. ин-та в средней школе. Объекты: кислородное, мыловаренное, стекольное, зеркальное произ-ва, аммиачно-холодильная установка, ректификация и сорбционная очистка на водочном заводе, ионитная очистка воды, целлюлозобумажный комбинат. М. С.

31599. **Экскурсия на завод силикатного кирпича. Быкова Е. И., Плетнер Ю. В.,** Химия в школе, 1954, № 5, 41—44

Методика проведения произв. экскурсии. М. С.

31600. **Знакомить учащихся с основами химизации сельского хозяйства.**—Химия в школе, 1954, № 6, 3—9

Даны указания по темам, изучаемым в VII—X классах, и практич. занятиям по ним (в классе и в агрохимич. кружке). М. С.

31601. **Опыт работы юных химиков на пришкольном участке. Хабарова С. А.,** Химия в школе, 1954, № 3, 63—66

31602. **Опыт проведения химических вечеров. Голикова З. Ф., Корнишина А. М.,** Химия в школе, 1954, № 3, 57—63

31603. **Международный язык «интерлингва» в химической литературе. Год** (Interlingua in chemical writing. Gode Alexander), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 3, 132—136 (англ.)

Автор считает полезным, чтобы по примеру некоторых медицинских журналов публикации по химии снабжались рефератами или резюме на «интерлингва» (искусственный международный язык на основе англ., нем. и франц. языков). Т. Л.

31604 К. **История химических промыслов и химической промышленности России до конца XIX века. Т. 4 [История производства красок]. Лукьянов П. М.,** М., Изд-во АН СССР, 1955, 623 стр., илл., 32 руб.

31605 К. **Выдающиеся русские ученые химики. Балезин С. А., Бесков С. Д.** (Видатні російські вчені хіміки. Балезін С. О., Бесков С. Д. Перекл. з рос. вид. Київ, «Радянська школа», 1955, 203 стор., 4 крб. 60 коп.) (укр.)

31606 К. **Лабораторные работы по общей химии. Изд. 2-е. Стругацкий М. К., Смирнов Н. М.** М., «Сов. наука», 1955, 184 стр., илл., 2 р. 60 к.

Пособие для студентов нехим. специальностей заочных высших технич. учебных заведений. Д. Т.

31607 К. **Технология неорганических веществ. Пособие для учителей средней школы. Павлов Б. А., Соловьева А. С.** (Технологія неорганічних речовин. Посібник для вчителів середньої школи. Павлов Б. О., Соловйова Г. С. Перекл. з рос. вид. Київ, «Радянська школа», 1955, 155 стор., илл., 4 крб. 80 коп.) (укр.)

31608 К. **Химия. Учебник для VIII—X классов средней школы. Левченко В. В., Иванцова М. А., Соловьев Н. Г., Фельдт В. В.** (Химия. Китоби дарсй барои синфхои VIII—X мактаби миёна. Левченко В. В., Иванцова М. А., Соловьев Н. Г., Фельдт В. В. [тарцима]. Сталинобод, Нашр. давлат. Тоцикистон, 1955, 508 сах., 5 с. 15 т.) (тадж.)

31609 К. **Задачи и упражнения по химии. Гольдфарб Я. Л., Сморгонский Л. М.** (Zadania i ćwiczenia z chemii. Wyd. 4. Goldfarb Ja. L., Smorgonskij L. M. Tłum. z ros. Warszawa, Państw. Zakł. Wydawn. Szkol., 1955, 186, 2 nlb. s., il., 6 zł) (польск.)

См. также: Периодич. система 31898. Номенкл. неорг. соед. 32194. История 33126, 34095, 34354. Организация н.-и. работ 32961. Институты 34353, 34355. Конференции 31689, 31970, 31971, 32121, 32122, 32170, 33129, 33281, 33427, 33875, 34750. Уч. лит-ра: по хим. дисц. 31617, 31964, 32238—32240, 32744—32748, 32844, 32845; по технол. дисц. 32967, 32969, 33299, 34120, 34804. Справочники 31616, 31618, 32097, 32741, 34643.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

31610. **Простое решение обобщенного уравнения Шредингера. Шёнберг** (Simple solution of the generalized Schrödinger equations. Schönberg M.), Nuovo cimento, 1954, **12**, № 2, 300—303 (англ.). См. РЖФиз. 1955, 23855.

31611. **Замечания о гидродинамическом представлении и одном обобщении квантовой механики. Такабаяси** (Remarks on the hydrodynamical representation and certain generalization of quantum mechanics. Takabayasi T.), Nuovo cimento, 1955, **1**, № 1, 257—259 (англ.)
См. РЖФиз, 1956, 3130.

31612 К. **Физические исследования. Докл. сов. делегации на междунар. конференции по мирному использованию атомной энергии.** Женева, 1955, М., Изд-во АН СССР, 1955, 333 стр, 14 р. 25 к.

31613 К **Электроны, атомы, металлы и сплавы. Юм-Розери** (Electrons atoms, metals and alloys. Rev. ed. Hume-Rothery William. London, New York, Philosoph. Libr., 1955, 387 ср., 25 sh.) (англ.)

31614 К. **Физическая химия. Том I. Изд. 2-е. Кинетическая теория газов и основы термодинамики. Рейзер, Гала** (Fysikální chemie. I. díl. 2., přeprac. vyd. Kinetická theorie plynů a zaklady thermodynamiky. Reiser Arnošt, Hala Eduard. Praha, SNTL, 1955, 145 str., il., 8, 70 Kčs.) (чеш.)

31615 К. **Физика помогает химии. Краткий обзор применения физики для решения химических проблем. Фотр** (Fysika pomáhá chemii. Stručný přehled fysiky používáne v chemi. Fottr Bedřich Praha, Práce, 1954, 315 [1] str., 43,20 Kčs.) (чеш.)

31616 К. **Справочник химических и физических величин Изд. 36-е и 37-е. Ред. Ходжман** (Handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data. 36 and 37 ed. Ed. Hodgman Charles D. Cleveland, Ohio, Chemical Rubber Co., 8.50 doll. 100s) (англ.)

31617 К. **Лекции по курсу физической и аналитической химии** (Sborník přednášek z kursu fysikální chemie a analytické chemie. Praha, Stud. a inf. ústav odb. školství, 1956, 93 str., il., 6,10 Kčs) (чеш.)

31618 К. **Сборник формул по математике, физике и химии. Изд. 4-е. Клейбер** (Formelsamling i matematikk, fysikk og kjemi. 4 oppl. Kleiber Boris A. Nasjonalforl., J. Chr. Gundersen, 1955, 223 s., 8.90) (норв.)

АТОМНОЕ ЯДРО

31619. Тенденция к образованию положительных квадрупольных моментов в ядрах. Мошковский, Таунс (The tendency for positive nuclear quadrupole moments. Moszkowski S. A., Townes C. H.), Phys. Rev., 1954, **93**, № 2, 306—312 (англ.)

Рассматривая ядра с нечетным A и нечетно-нечетные ядра с $N = Z$ и анализируя данные об их квадрупольных моментах в основном состоянии или соображения по интерпретации спинов и магнитных моментов, автор приходит к выводу, что в большинстве случаев такие ядра имеют положительный квадрупольный момент. Положительный знак квадрупольного момента может быть объяснен электростатич. силами или тензорными силами. А. З.

31620. Ядерная термодинамика тяжелых элементов. Гласс, Томпсон, Сиборг (Nuclear thermodynamics of the heaviest elements. Glass R. A., Thompson S. G., Seaborg G. T.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1955, **1**, № 1—2, 3—44 (англ.)

Из анализа данных радиоактивного распада тяжелых элементов, испускающих α-частицы, были вычислены массы изотопов, для которых Z больше, чем в ртути. Кроме этого, были предсказаны некоторые свойства ядер. Л. Ш.

31621. Массы легких ядер. Метод исправления таблицы масс в соответствии с новыми данными. Драммонд (Masses of light nuclei. A method for correcting a table of masses for new data. Drummond J. E.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 3, 709—710 (англ.)

Выведена ф-ла для исправления значений масс, полученных методом наименьших квадратов, в соответствии с новыми данными. Л. Ш.

31622. Ядерные магнитные моменты K^{41}, Y^{87}, Ag^{107} и Ag^{109}. Брун, Эзер, Штауб, Тельшов (The nuclear magnetic moments of K^{41}, Y^{87}, Ag^{107} and Ag^{109}. Brun E., Oeser J., Staub H. H., Telschow C. G.), Phys. Rev., 1954, **93**, № 1, 172—173 (англ.)

Гиромагнитное отношение K^{41}, Y^{89}, Ag^{107} и Ag^{109} измерялось методом ядерной индукции. Зная величины ядерных спинов и пренебрегая поправками на диамагнетизм, можно вычислить магнитные моменты перечисленных ядер: $-0{,}21453 \pm 0{,}00003$; $-0{,}136825 \pm 0{,}000004$; $-0{,}113014 \pm 0{,}000004$; $-0{,}129924 \pm 0{,}000004$ ед. яд. массы. Г. С.

31623. Энергии распада ядер. Ван-Паттер, Уэйлинг (Nuclear disintegration energies. Van Patter D. M., Whaling Ward), Revs Mod. Phys., 1954, **26**, № 4, 402—443 (англ.)

Обзор. Библ. 466 назв. Р. Ф.

31624. Таблицы распада и нарастания для естественных радиоактивных серий. Кербн (Decay and growth tables for the naturally occurring radioactive series. Kirby H. W.), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 6, 1063—1071 (англ.)

31625. Альфа-радиоактивность в области ядер с 82 нейтронами.— Успехи физ. наук, 1954, **54**, № 2, 343—349

Обзор. Библ. 15 назв. Р. Ф.

31626. Энергия основного состояния Li^{6}. Эрвинг, Шонленд (Energy of the ground state of Li^{6}. Irving J., Schonland D. S.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 2, 446—450 (англ.)

31627. О радиоактивности калиевых солей. Халаунбреннер (O promieniowaniu soli potasowych. Halaunbrenner Jadwiga), Roczn. chem., 1954, **28**, № 4, 569—585 (польск.; рез. англ.)

Исследовалась зависимость интенсивности излучения различных солей K от толщины слоя данной соли. Отсюда определялись значения массовых коэфф. абсорбции μ/ρ: KCl 9,9; K_2SO_4 10,1; $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 11,9; $KHCO_3$ 10,8; KBr 10,0; $K_2Cr_2O_7$ 12,2; KJ 9,2; $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ 12,5 *г*$^{-1}$ *см*^{2}. Обсуждается влияние условий измерения на значение измеряемого коэфф. абсорбции. Найден $T_{1/2}K^{40}$, $13{,}6 \cdot 10^{8}$ лет. Погрешность измерения равна $\pm 10\%$. Z. R. Grabowski

31628. Соотношение ветвей распада K^{40}. Мак-Нэр, Главер, Вильсон (K^{40} branching ratio. McNair A., Glover R. N., Wilson H. W.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 3, 771 (англ.)

31629. Пробег ядер P^{32} и S^{35}, испускаемых в ядерных реакциях $S^{32}(n, p)P^{32}$ и $S^{34}(n, \gamma)S^{35}$. Поли (Portée des isotopes ^{32}P et ^{35}S projetés lors des réactions nucléaires $^{32}S(n, p)\,^{32}P$ et $^{34}S(n, \gamma)\,^{35}S$. Pauly Jules), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 25, 2415—2417 (франц.)

Суспензия серы в воде (зерна с радиусом $\sim 0{,}8\,\mu$) облучалась нейтронами в реакторе. Определялись относительные выходы изотопов P^{32} [р-ция $S^{32}(n, p)$] и S^{35} [р-ция $S^{34}(n, \gamma)$] в зернах S и в водн. фазе. Отношение активности P^{32} к активности S^{35} в водн. фазе оказалось 7600 : 24, в то время как в зернах оно равно 33,5 : 8,8. Автор связывает повышение активности P^{32} в водн. фазе с выбиванием ядер отдачи P^{32} из зерен. Аналогичный эффект для S^{35} должен быть мал (малая отдача при р-ции (n, γ)). Используя свои вычисления, проделанные ранее (РЖФиз, 1956, 6426), автор оценивает средний пробег ядер $P^{32} \sim 0{,}37\,\mu$. Для S^{35} пробег должен быть $\sim 0{,}0035\,\mu$. А. М.

31630. Верхний предел времени жизни возбужденных состояний. Адзума (Upper limits for the lifetimes of the excited states of titanium 46. Azuma R. E.), Philos. Mag., 1955, **46**, № 380, 1031—1033 (англ.)

Методом запаздывающих совпадений определялся верхний предел времени жизни двух возбужденных состояний Ti^{46}, получающегося в результате β-распада Sc^{46}. Верхний предел времени жизни промежуточного состояния составил $5 \cdot 10^{-11}$ сек. Далее был получен верхний предел времени жизни второго возбужденного состояния Ti^{46} (E 1,12 *Мэв*), равный также $5 \cdot 10^{-11}$ сек. Окончательной проверкой указанных оценок служило непосредственное сравнение кривой запаздывающих βγ-совпадений Sc^{46} с кривой γγ-совпадений Co^{60}. К. К.

31631. Новый изотоп Mn^{53}. Уилкинсон, Шилайн (New isotope manganese-53. Wilkinson Joseph R., Sheline Raymond K.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 3, 752—754 (англ.)

Изотоп Mn^{53} получен по р-ции $Cr^{53}(p, n)Mn^{53}$ путем бомбардировки образца Cr_2O_3, содержащего 92,1% Cr^{53}, протонами 9,5 *Мэв* в течение 8 час. Этот изотоп распадается путем захвата орбитального электрона без испускания γ-лучей или позитронов. Период полураспада Mn^{53} оценен приблизительно в 140 лет. Л. Ш.

31632. Отношение интенсивностей компонент β-спектров Rb^{86} и K^{42}. Эмери, Вилл (The branching ratios of ^{86}Rb and ^{42}K. Emery E. W., Veall N.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 4, 346—347 (англ.)

Rb^{86} и K^{42} имеют β-спектр из двух компонент. Одна соответствует переходу на основной, а вторая — переходу на возбужденный уровень, сопровождаемому излучением γ-кванта. Искомое отношение определялось путем измерения числа γ-квантов и электронов. Найдено, что γ-лучи излучаются в $(8{,}5 \pm 0{,}5)\%$ распадов Rb^{86} и в $(10{,}8 \pm 0{,}6)\%$ распада K^{42}. М. Л.

31633. О β-распаде Rb^{87}. Проверка схемы распада и новое определение периода полураспада. Гезе-

Бениш (Zum β-Zerfall des Rubidiums 87 : Nachprufung des Zerfallsschemas und Neubestimmung der Halbwertszeit. Geese-Bähnisch Ingeborg), **Z. Phys.**, 1955, **142**, № 5, 565—584 (нем.)

Излучение естественного Rb^{87} исследовалось с помощью 4π-счетчика. Полученные данные позволяют заключить, что β-переход Rb^{87} происходит непосредственно в основное состояние Sr^{87} Это противоречит ранее опубликованным данным (Haxel O., Houtermans F. G., Z. Phys., 1948, **124**, 705). Для периода полураспада Rb^{87}, на основании большого числа измерений в течение последних 10 лет, принято значение $T_{1/2}$ $6\cdot10^{10}$ лет. М. Ш.

31634. Новые изотопы Nb^{89} и Nb^{89m}. Даймонд (New isotopes of niobium: Nb^{89} and Nb^{89m}. Diamond R. M.), Phys. Rev., 1954, **95**, № 2, 410—412 (англ.)

Проведено исследование Nb^{89}-фракции, выделенной хим. путем из облученных протонами (E_p 60 *Мэв*) Nb- и Zr-фольг. Обнаружена неизвестная ранее позитронная активность $T_{1/2}$ $1,9\pm0,3$ часа. По кривым поглощения в алюминии определена $E_{+\beta макс}$ $2,9\pm0,4$ *Мэв*. Обнаружено присутствие еще одной короткодвижущей активности с $T_{1/2}$ $0,8\pm0,3$ часа. Показано, что активность с $T_{1/2}$ 1,9 часа принадлежит изотопу Nb^{89}. Предполагается, что 0,8-часовая активность связана с β^+-переходом между изомерными состояниями Nb^{93} и Zr^{93} (оба $^1/_2{}^-$), а 1,9-часовая с β-переходом между основными состояниями этих ядер ($^9/_2{}^+$). П. Ш.

31635. γ-Излучение Te^{129}. Штрибель (Zur γ-Strahlung des Tellur-129. Stribel Th.), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 9—10, 797—798 (нем.)

31636. Выход Cs^{137} при делении природного U нейтронами в реакторе. Браун (The yield of Cs^{137} in the pile neutron fission of natural uranium. Brown F.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1955, **1**, № 4—5, 248—252 (англ.)

Стержни из природного U облучались в реакторе в течение двух и четырех недель. Найдено, что выход Cs^{137} при делении U составляет 0,985 от выхода Ba^{140}. Р. Ф.

31637. Период полураспада Cs^{137}. Браун, Холл, Уолтер (The half-life of Cs^{137}. Brown F., Hall G. R., Walter A. J.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1955, **1**, № 4—5, 241—247 (англ.)

$T_{1/2}$ β-распада Cs^{137} получен с помощью измерения специфич. активности. Число атомов Cs^{137} измерено методом масс-спектрометрии. Величина $T_{1/2}$ найдена равной 30,0 лет. Г. С.

31638. Метастабильные состояния Re^{180}, Ir^{191}, Au^{193}, Pb^{201} и Pb^{203}. Кистяковская-Фишер (Metastable states of Re^{180}, Ir^{191}, Au^{193}, Pb^{201}, and Pb^{203}. Kistiakowsky Fischer Vera), Phys. Rev., 1955, **99**, № 3, 764—770 (англ.)

Элементы с атомными номерами от 60 до 82 бомбардировались протонами с энергией 31,5 *Мэв* для получения активностей с $T_{1/2}$ 0,5—200 сек. Зарегистрированы следующие метастабильные состояния: Re^{180m} (145 сек.), Ir^{191m} (4,9 сек.), Au^{193m} (3,9 сек.), Au^{195m} (31 сек.), Au^{197m} (7,4 сек.), Pb^{201m} (60 сек.) и Pb^{203m} (6,7 сек.). Р. Ф.

31639. Спин и время жизни возбужденного состояния Hg^{202} с энергией 439 *кэв*. Метцгер (Spin and lifetime of the 439-kev-excited state of Hg^{202}. Metzger Franz R.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 1, 200—201 (англ.)

Для определения спина возбужденного уровня измерялось угловое распределение резонансного γ-излучения Hg^{202}. Найденное значение спина, равное 2, согласуется с результатами других работ. Учитывая уширение γ-линии, вызванное тепловым движением ядер, автор получил $\tau=(3,5\pm0,7)\cdot10^{-11}$ сек. В. Р.

31640. Время жизни первого возбужденного состояния Tl^{203}. Адзума, Льюис (The lifetime of the first excited state of thallium 203. Azuma R. E., Lewis G. M.), Philos. Mag., 1955, № 380, 1034—1036 (англ.)

Время жизни γ-уровня Tl^{203} 280 *кэв*, полученного в результате β-распада Hg^{203}, определялось методом запаздывающих совпадений. Из кривой запаздывающих βγ-совпадений получено, что время жизни возбужденного состояния Tl^{203} равно $\sim(3\pm1)\cdot10^{-10}$ сек. Сопоставление полученной величины времени жизни возбужденного состояния Tl^{203} с результатами вычислений по ф-ле Вайскопфа свидетельствует о том, что переход — типа $E2$. К. К.

31641. Влияние оболочки с 126 нейтронами на характеристики α-распада изотопов Em, Fr и Ra. Момьер, Хайд (The influence of the 126-neutron shell on the alpha-decay properties of the isotopes of emanation, francium and radium. Momyer F. F., Jr, Hyde E. K.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1955, **1**, № 4—5, 274—295 (англ.)

Одной из главных закономерностей, вытекающих из систематизации эмпирич. данных по E_α, $T_{1/2}$ и числам протонов и нейтронов различных изотопов, является почти линейная зависимость между энергией α-распада и массовым числом. В работе рассматривается степень влияния замкнутой оболочки с 126 нейтронами на α-распад изотопов Em, Fr и Ra, приводящего к отклонению от линейной закономерности. Приведены и систематизированы данные для Em^{211}, Em^{210}, Em^{209}, Em^{208}, Em^{207}, Em^{206}, Ra^{213} и Fr^{212} с $T_{1/2}$ соответственно 16, 2,7 час. и 30, 23, 11, 6,2, 2,7 и 19 мин. Обсуждаются методы хим. очищения и измерения энергии излучения. Г. С.

31642. Точные значения энергий α-распада Em^{211}, Em^{210}, Em^{209}, Em^{208} и Fr^{212}. Момьер, Асаро, Хайд (Exact alpha-particle energies for the isotopes Em^{211}, Em^{210}, Em^{209}, Em^{208} and Fr^{212}. Momyer F. F., Jr, Asaro F., Hyde E. K.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1955, **1**, № 4—5, 267—273 (англ.)

В связи с исследованием α-распада изотопов Em, Fr и Ra (см. пред. реф.) проведено более точное измерение энергий α-распада изотопов Em с помощью магнитного спектрометра. Образцы изотопов приготовлены с помощью техники тлеющего разряда. Получены следующие значения: для Em^{211} $E5,847\pm0,002$ *Мэв* (33,5%); $5,779\pm0,003$ *Мэв* (64,5%) и $5,613\pm0,007$ *Мэв* (2%); для Em^{210} $E6,037\pm0,003$ *Мэв* (100%); Em^{209} $E6,037\pm0,010$ *Мэв* (100%); для Em^{208} и Em^{212} $E6,141\pm\pm0,004$ (100%) и $6,262\pm0,005$ *Мэв* (100%) соответственно. Измерены также α-энергия Fr^{212}. Г. С.

31643. β-распад природного Ac. Схема распада и β-спектр. Бекман (Zum β-Zerfall des naturlichen Aktiniums: Zerfallsschema und β-Spektrum. Beckmann Wolfhard), Z. Phys., 1955, **142**, № 5, 585—601 (нем.)

β-Спектр Ac^{227} изучен с помощью пропорционального 4π-счетчика. Измерения автора показывают, что распад Ac^{227} не является сложным. Максим. энергия β-спектра $E_{макс}$ $45,5\pm1$ *кэв*. В области энергий от 7 до 45,5 *кэв* β-спектр Ac^{227} имеет разрешенную форму ($\lg ft=6,9$). М. Ш.

31644. Спектр электронов внутренней конверсии Am^{241}. Тернер (The internal conversion electron spectrum of ^{241}Am. Turner J. F.), Philos. Mag., 1955, **46**, № 378, 687—700 (англ.)

При помощи спектрометров с магнитными линзами

снят конверсионный спектр Am^{241}, а также измерены $e^- - e^-$-совпадения. И. В.

31645. Образование Pu^{245} и Am^{245} облучением Pu^{244} нейтронами. Филдс, Студьер, Фридман, Даймонд, Шёблум, Селлерс (Production of Pu^{245} and Am^{245} by neutron irradiation of Pu^{244}. Fields P. R., Studier M. H., Friedman A. M., Diamond H., Sjoblom R., Sellers P. A.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1955, **1**, № 4—5, 262—266 (англ.)

Pu^{245} и Am^{245} были получены из распада Pu^{244} под действием нейтронов. $T_{1/2}$ β-распада Pu^{245} и Am^{245} равны соответственно $10{,}1 \pm 0{,}5$ часа и 119 ± 1 мин. Облучение нейтронами производилось в котле с тяжелой водой. Методом поглощения измерена энергия β-распада Am^{245}, равная 0,86 *Мэв*. Линии γ-излучения с *E* 260, 121 и 70 *кэв* разрешены с помощью спектрометра с кристаллом NaJ. Сечение медленных нейтронов на Pu^{244} равно 1,4 *барн*. Г. С.

31646. Свойства симметрии в теории элементарных частиц и ядерных процессов. Шапиро И. С., Успехи физ. наук, 1954, **53**, № 1, 7—68

Обзор. Библ. 62 назв. Р. Ф.

31647. Наглядное истолкование аномалии тонкой структуры позитрония. Хумбах (Eine anschauliche Deutung der Feinstrukturanomalie des Positroniums. Humbach Walter), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 4, 347 (нем.)

31648. Выход нейтронов реакции $Li^7(p, n)Be^7$ при E_p, равной 2,5—2,9 *Мэв*. Батчелор (The yield of $^7Li(p, n)^7Be$ neutrons for proton energies between 2.5 and 2.9 *Mev*. Batchelor R.), Proc. Phys. Soc., 1955, **A68**, № 5, 452—453 (англ.)

Полученное распределение нейтронов по энергиям имеет два явно выраженных максимума 1,1 и 0,52 *Мэв*, отвечающих образованию Li^7 в основном и возбужденном (430 *кэв*) состояниях. Ю. Х.

31649. К теории распространения γ-лучей через вещество. Огиевецкий В. И., Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **29**, № 4, 454—463

Найдено распределение γ-излучения по углам и энергиям в зависимости от проникновения в в-во при начальной энергии порядка нескольких *Мэв*. Р. Ф.

См. также: Элементар. частицы, атомное ядро 31701. Ядерная аппаратура 32956. Радиоактивные изотопы 21883—31890

АТОМ

31650. Влияние давления на периодические свойства элементов. Рябинин Ю. Н., Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 5, 721—724

В соответствии с данными по измерению зависимости $p - V$ (Bridgman P. W., Proc. Am. Acad. Arts Sci., 1948, **76**, № 3, 55; 1945, **76**, № 1, 1; 1942, **74**, № 13, 425; 1949, **77**, № 6, 187; 1948, **76**, № 3, 71; 1938, **72**, № 5, 207; 1940, **74**, № 3, 21) рассчитана для ряда хим. элементов работа $A = \int p dV$ при сжатии до давл. 100 000 *кГ/см²*. Атомные объемы при этом давлении уменьшаются, особенно для щел. и щел.-зем. металлов. Для расчета зависимости $p - V$ при давл. $> 100\,000$ *кГ/см²* использованы ур-ние состояния для сильно сжатых газов $(p + \pi) V^n = (p_1 + \pi) V_1^n$ и выражение для модуля объемного сжатия $K = n(p + \pi)$, где $K = -V(\Delta p / \Delta V)_T = 1/\mu$ и μ — коэфф. объемного сжатия. Согласно расчетам, уже при давл. 500 000 *кГ/см²* атомные объемы имеют слабо выраженную периодичность. А. С.

31651. Атлас искровых и дуговых спектров элементов (область 2100—6600 А). Русанов А. К., Гусяцкая Э. В., Ильясова Н. В., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 1, 44—45

Кратко описан атлас искровых и дуговых спектров 66 элементов в области 2100—6700 А, полученных авторами на спектрографе ИСП-22. В.Д-К.

31652. Отрицательный фотоэффект в гелии. Хаксфорд (Negative photo-effect in helium. Huxford W. S.), Trans. Illinois State Acad. Sci., 1953, **46**, May, 174—182 (англ.)

Описывается изучение отрицательного фотоэффекта в гелии, проявляющегося в уменьшении силы тока и увеличении напряжения в газоразрядных трубках при освещении их линией гелия 20 582А, оканчивающейся на метастабильном уровне $^1S_0$. Сильнее всего этот эффект проявляется в тлеющем разряде при освещении области отрицательного свечения, где наблюдается наибольшая плотность метастабильных атомов. Никакого эффекта не наблюдается при освещении положительного столба. Показано, что освещение газоразрядной трубки линией гелия 10 830 А, оканчивающейся на метастабильном уровне $^3S_0$, не производит заметного эффекта. В работе рассматривается роль метастабильных атомов в разряде. Описываются исследования действия линии 20 582 А на фототок. Приводится измененная под действием этого излучения характеристика фотоэлемента, наполненного гелием. Из характеристики видно, что отрицательный фотоэффект испытывает насыщение. Приводятся осциллограммы, показывающие изменение фототока при освещении фотоэлемента прерывистым светом. Результаты показывают, что в фотоэлементах с катодом в виде проволоки и при плотности тока больше 2 *μа/см²* вторичная эмиссия электронов, вызванная метастабильными атомами, достигающими катода, меньше влияет на механизм разряда, чем ионизационные процессы, вызываемые метастабильными атомами в самом газе. Ю. Д.

31653. Люминесценция воздуха под действием рентгеновских лучей. Спайсер (X-ray-induced luminescence from air. Spicer William E.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 4, 1061—1062 (англ.)

Обнаружена люминесценция воздуха при возбуждении рентгеновскими лучами (W-антикатод, Be-окошко, 10 *ма*, 35 *кв*). Спектр излучения промерялся фотоумножителем в области 250—600 *mμ*. В интервалах 550—600 и 250—300 *mμ* чувствительность счетчика мала. Спектр излучения состоит из узких и высоких максимумов при 356, 336 и 314 *mμ* и более слабых — при 388, 378 и 373 *mμ*. Интегральная интенсивность свечения $\sim 10^6$ *hν*/сек ($6 \cdot 10^{-13}$ *вт*). Из содержащихся в воздухе газов — N_2, O_2, Ar, H_2, CO_2, H_2O — люминесцируют только N_2 и Ar, спектры излучения которых почти идентичны между собой и со спектром воздуха. Интенсивность основных максимумов в спектре N_2 в $\sim$2—3 раза, а в спектре Ar в $\sim$80—90 раз больше, чем в спектре воздуха. NO_2 не люминесцирует. Сделан вывод, что свечение воздуха и N_2 обусловлено примесью Ar. Основная доля излучения возбуждается длиной волны $\sim$1,2 А. Интенсивность свечения воздуха быстро возрастает с давлением *p* в интервале 0—25 *мм* рт. ст. и далее почти не увеличивается, тогда как поглощение длин волн 1,2 А растет пропорционально давлению. Сделан вывод, что ход изменения свечения с давлением зависит от скорости рекомбинации электронов и ионов. Спектр свечения отличен от дугового или искрового спектров воздуха. Это объяснено тем, что свечение обусловлено оптич. переходами между внутренними оболочками атомов. А. Х.

31654. *L*-спектры плутония. Кошуа, Манеску, Ле-Беркье (Spectre L du plutonium.

Cauchois Yvette, Manescu Joana, Le Berquier Françoise), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 25, 1780—1782 (франц.)

L-спектры испускания и поглощения Pu в виде PuO_2 (в кол-ве ~ 10 *мг*) исследовались с помощью разборной рентгеновской трубки и спектрографа с изогнутым кристаллом слюды (радиус 20 *см*, плоскости (100), $(\bar{2}01)$ и $(\bar{4}02)$). Дисперсия прибора составляла 12,7 и 6,3 *xE / мм* при хорошей разрешающей способности, точность ± 2 *эв*. Методика приготовления абсорбента (толщина 12,5 *мг / см²*) для исследования *L*-спектров поглощения Pu сводилась в основном к последовательному нанесению тонких слоев PuO_2, смешанного с цапон-лаком, на тонкую (0,15 *мм*) кварцевую пластинку (площадь 6×13 *мм*) и прокаливанию их при 800° С. В результате получался весьма однородный поглотитель, пригодный для съемки всех трех *L*-краев поглощения. Длины волн основных линий *L*-серии Pu (полученных методом флуоресценции) и *L*-краев поглощения равны (в *xE*): L_{α_1} 866,8; L_{α_2} 878,4; L_{β_1} 676,5; L_{β_2} 717,0; L_{III} 685,25; L_{II} 555,95; L_I 535,4. Кроме того, с коротковолновой стороны $L_{II,\,III}$-краев поглощения обнаружена тонкая структура (длина волны первой линии поглощения равна 684,8 *xE* для края L_{III} и 555,3 *xE* для края L_{II}). Р. Б.

31655. **Квадрупольный момент La^{139}. Муракава** (The quadrupole moment of La^{139}. Murakawa Kiyoshi), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 11, 927—929 (англ.)

Методом оптич. атомной спектроскопии изучалась сверхтонкая структура линий La I и La II. Для уровня $5d6s^2\,{}^4F_{3/2}$ получены следующие значения постоянных магнитного и квадрупольного взаимодействий: $A = -0{,}01615$ *см⁻¹*, $B = 0{,}0062 \cdot 10^{-3}$ *см⁻¹*. По этому уровню по промежуточной связи произведен расчет квадрупольного момента ядра La^{139}. С учетом поляризационной поправки Стернхеймера $Q = (0{,}6 \pm 0{,}2) \times 10^{-24}$ *см²*. По уровню $5d6s\,{}^3D_1$, $Q = 0{,}4 \cdot 10^{-24}$ *см²*. Автор считает, что величина квадрупольного момента, вычисленная по уровню ${}^4F_{3/2}$, более надежна. Н. Я.

31656. **Исследование сверхтонкой структуры спектров плутония и изотопов урана. Калитеевский Н. И., Чайка М. П.,** Вестн. Ленингр. ун-та, 1955, № 11, 121—137

См. РЖХим, 1956, 110.

31657. **Высокочастотные переходы в возбужденном состоянии $7\,{}^2P_{3/2}$ атома цезия и определение квадрупольного момента ядра Cs^{133}. Альтхофф** (Hochfrequenzübergänge im angeregten $7\,{}^2P_{3/2}$-Zustand des Cäsiumatims und Bestimmung des Quadrupolmomentes des Cäsium ¹³³-Kernes. Althoff Karlheinz), Z. Phys., 1955, **141**, № 1/2, 33—42 (нем.)

Методом двойного резонанса (Brossel J. Kastler A., C. r. Acad. sci., 1949, 229, 1213; Brossel J., Bitter F., Phys. Rev., 1952, 86, 311) исследовалась сверхтонкая структура возбужденного состояния $7^2P_{3/2}$ атома Cs^{133} ($I = 7/2$). Измерения проведены в диапазоне 40—90 *Мгц*. В магнитном поле $H = 1$ *э* обнаружены максимумы излучения при $49{,}90 \pm 0{,}05$; $66{,}45 \pm 0{,}05$ и $82{,}85 \pm 0{,}05$ *Мгц*, что соответствует переходам $F \rightarrow F' = 2 \rightarrow 3$, $3 \rightarrow 4$ и $4 \rightarrow 5$ соответственно. При $H = 5$ *э* появляются дополнительные максимумы при $58{,}15 \pm 0{,}05$ и $74{,}65 \pm 0{,}5$ *Мгц*, отвечающие двухквантовым переходам $F \rightarrow F' = 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$ и $3 \rightarrow 4 \rightarrow 5$. Постоянная магнитного взаимодействия $A = 16{,}60 \pm 0{,}01$ *Мгц*. По небольшому отклонению от правила интервалов получено значение постоянной квадрупольного взаимодействия $B = -0{,}11 \pm 0{,}08$ *Мгц*, откуда квадрупольный момент $Q = -(0{,}003 \pm 0{,}002) \cdot 10^{-24}$. Измерение ширины линий при $H = 0{,}2$ *э* позволило оценить время жизни состояния $7^2P_{3/2}$, $\tau \geqslant 1{,}6 \cdot 10^{-7}$ сек. Т. Б.

31658 К. **Атом. Изд. 4-е. Томсон** (Atom. Thomson George Pager, 4th ed. Oxford 1955, 1 doll. (6 sh.) (англ.)

31659 Д. **К вопросу об уширении спектральных линий в активизированной дуге переменного тока. Козырева Е. Ф.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Томский ун-т, Томск, 1955

31660 Д. **Свечение ионов в положительном столбе газового разряда. Захарова В. М.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., ЛГУ, Л., 1955

См. также: Расчет многоэлектронных систем 31661. Периодическая система 31572. Др. вопр. 31613.

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

31661. **Валентные состояния некоторых элементов II, III и IV групп; конфигурации с *d*-орбитами. Скиннер** (The valence-states of some elements from groups 2, 3 and 4; configurations containing *d*-orbitals. Skinner H. A.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 8, 1036—1042 (англ.)

Для выяснения роли конфигураций с *d*-электронами в валентных состояниях элементов II, III и IV групп периодической системы автор, пользуясь методом Слейтера (Slater, Phys. Rev., 1929, 34, 1293), вычислил для Mg, Ca, Zn, Sr, Al, Se, Ga, Y, Ti и для ряда изоэлектронных ионов энергии возбуждения в валентные состояния с различным числом *s*-, *p*- и *d*-электронов. Интегралы F_i и G_i определялись из сравнения с эксперим. данными по атомным спектрам. Энергии возбуждения имеют следующий вид для конфигурации из 2 электронов: *sp* $(3/4)({}^3P) + (1/4)({}^1P)$; *sd* $(3/4)({}^3D) + (1/4)({}^1D)$; p^2 $(3/4)({}^3P) + (1/4)({}^1D)$; *pd* $(D_{\infty h})\ F_0 + 4F_2 - 2G_1 - (27/2)\,G_3$ или (C_{2v}) $F_0 - 2F_2 - (3/2)\,G_1 - 12G_3$; d^2 $F_0 + (3/2)\,F_2 - 39F_4$ или $F_0 - 6F_2 - (3/2)\,F_4$ или $F_0 - (7/2)\,F_2 - 14F_4$ или $F_0 + 4F_2 - (103/2)\,F_4$. Численные значения для перечисленных конфигураций равны (в *эв*, в случае *pd* приведены данные для $D_{\infty h}$, в случае d^2 — для $\sigma\pi$ и среднее для всех конфигураций d^2 — последняя цифра): Mg I 3,12; 5,90; 6,87; 10,5; —; —; Al II 5,34; 12,29; 11,41; 18; —; —; Si III 7,48; 17,07; 15,85; 27; —; —; Ca I 2,15; 2,57; 4,84; 4,66, 5,82; 5,72; Sc II 5,37; 0,09; 9,5; 3,61; 1,29; 1,14; Ti III 17; 4,85; —; 9,93; 1,03; 0,81; Zn I 4,49; 7,77; 9,99; —; —; —; Ga II 6,68; 13,92; 14,25; —; —; —; Ge III 8,73, 19,64; 18,51; 26; 30; —; Sr I 2,04; 2,32; 4,45; 4,39; 5,42; 5,35; Y II 3,63; 0,21; 7,70; 3,77; 1,57; 1,46; Zr III 10,19; 2,55; —; 7,33; 0,82; 0,68. Для конфигураций из 3 электронов найдено: p^3 $(1/2)({}^4S) + (1/2)({}^2D)$; sp^2 $(1/2)({}^4P) + (1/4)({}^2P) + (1/4)({}^2D)$; *spd* $F_0 + 2F_2 - (3/2)\,G_1^{pd} - 12G_3^{pd} - (1/2)(G_1^{sp} + G_2^{sd})$; sd^2 $F_0 + 4F_2 - (103/2)\,F_4 - G_2$; d^3 $3F_0 - 8F_2 - (109/2)\,F_4$; d^2p $A + 4B + (1/2)\,C - 8F_2 - 15G_3$ и $A - (7/2)\,B + (1/2)\,C + 4F_2 - 3G_1 - 24G_3$; численные значения p^3, sp^2 и *spd*: Al I —; 4,65; 10, Si II 16; 7,06; —; P III 19,0; 9,26; 25; *spd*, sd^2, d^3, d^2p, dp^2. Sc I 2,48; 2,28; 4,55; 4,5; 6; Ti II 7,5, 1,37, 0,93; 4,86; —; V III 7,03; 1,24; 12; —; Y I 2,52; 2,04; 4,03; 4,5; 6; Zr II 5,66; 1,15; 1,02; 4,8; —; Nb III —; —; 0,2; 0,9; —; Ga I sp^2 5,75; Ge II p^3 17,5; sp^2 8,13; As III sp^2 10,3. Для конфигураций из 4 электронов найдено: spd^2 $A - (7/2)\,B + (1/2)\,C + 4F_2 - (1/2)\,G_p - G_d - 3G_1 - 8G_3$ или $A + 4B + (1/2)\,C - 8F_2 - (1/2)\,G_p - G_d - 5G_3$; pd^3 $A - (1/2)\,B + (3/2)\,C + 8F_2 - 5G_1 - (25/2)\,G_3$ или $A - 8B + (3/2)\,C -$

$-4F_2-2G_1-(^{19}/_2)G_3$; d^4 $A-(^{27}/_2)B+3C$; sd^3 $A-(^{21}/_2)B+(^3/_2)C-(^3/_2)G_2$. Численные значения удалось рассчитать только для Ti I и V II: Ti I 3,16 (spd_{π}^2), 3,44 (spd_{δ}^2), 5,15 (pdd_{π}^2), 4,33 (pdd_{δ}^2), 4,47 (d^4), 1,64 (sd^3); V II 1,33 (d^4) и 1,70 (sd^3). Резюмируя полученные результаты, автор отмечает, что в действительности не всегда реализуется наиболее выгодная конфигурация. В некоторых случаях может осуществиться менее выгодная конфигурация за счет образования связей большей прочности. Приведены значения интегралов F_i и G_i для исследованных атомов и ионов. В. А.

31662. Об основах орбитальных теорий. Мак-Уини (On the basis of orbital theories. McWeeny R.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A232**, № 1188, 114—135 (англ.)

В общем виде обсуждаются некоторые вопросы орбитальных теорий: построение спиновых собственных функций, взаимодействие конфигураций, связь теории, учитывающей взаимодействие конфигураций, с теорией, не учитывающей взаимодействие конфигураций. Методами теории групп пояснен способ построения спиновых собственных функций, полезный для расчетов, учитывающих взаимодействие конфигураций. Получено простое выражение энергии системы через матрицы плотности первого и второго порядка. Приведен также преобразованный к базису дискретных спин-орбит вид выражения энергии системы. Дано формальное решение задачи нахождения наилучшей волновой функции, которую можно построить в виде линейной комбинации ограниченного числа спиновых собственных функций (конфигураций). Эта волновая функция находится путем варьирования коэфф. при отдельных спиновых собственных функциях (обычная процедура взаимодействия конфигураций), а также одновременного варьирования одноэлектронных функций, входящих в отдельные спиновые собственные функции. Полученные результаты формально обобщают метод Хартри — Фока, а если одноэлектронные функции выразить через фиксированный набор базисных орбит (напр., атомных орбит), то полученные результаты обобщают полученные ранее результаты (Roothaan, Rev. Mod. Phys., 1951, **23**, 69). Указывается, что определенные в теории без взаимодействия конфигураций понятия порядка связи и заряда атома (Coulson C. A., Longuet-Higgins H. C., Proc. Roy. Soc., 1947, **A191**, 39) можно ввести также в теории, учитывающей взаимодействие конфигураций, исходя при этом из электронной плотности. Т. Р.

31663. Теория структуры молекул по методу валентных схем орбит. Часть I. Орбитальные теории и метод валентных схем. Мак-Уини (The valence bond theory of molecular structure. I. Orbital theories and the valence-bond method. McWeeny R.), Proc. Roy. Soc., 1954, **A223**, № 1152, 63—79 (англ.)

С целью выяснения основ метода валентных схем обсуждаются общие основы орбитальных теорий, в которых волновые функции строятся из антисимметризованных произведений одноэлектронных функций. Рассмотрение плотности электронного заряда в молекуле позволяет единым образом (независимо от применяемого приближенного метода) объяснить явление хим. связи и определить порядок связи. Автор считает, что объяснение хим. связи специфически квантовым обменным эффектом необосновано, так как в основе ее лежит чисто электростатич. притяжение электронов ядрами. В выражении энергии молекулы $E=\int\psi^*(1,\ldots,N)\mathcal{H}\psi(1,\ldots,N)\,d\tau_1\ldots d\tau_N$ ответственным за хим. связь является единственный отрицательный член $\int P(1)V(1)d\tau_1$, где P (1) — электронная плотность ($P(1)=N\int|\psi(1,\ldots,N)|^2\,d\tau_2\ldots d\tau_N$), V (1) — потенциальная энергия электрона в поле ядер. Хим. связь осуществляется в случаях, когда $P(1)$ имеет большие значения в области между ядрами. В качестве меры порядка связи между атомами a и b автор предлагает принять коэфф. q_{ab} в выражении $P(1)=q_a\rho_a(1)+q_b\rho_b(1)+q_{ba}\rho_{ab}(1)$, где ρ_a (1), ρ_b (1) и ρ_{ab} (1) — нормированные плотности заряда, локализованные соответственно у атома a, у атома b и на связи ab. С целью обосновать принятое в обычном методе валентных схем предположение о приближенной ортогональности базисных орбит рассматривается метод валентных схем, исходящий из ортогональных базисных орбит (Löwdin, P.-O., J. Chem. Phys., 1950, **18**, 365). Обобщив результаты Слейтера (Slater J. C., J. Chem. Phys., 1951, **19**, 220), автор указывает, что в методе валентных схем, использующем ортогональные базисные орбиты, чисто ковалентная структура соответствует сильному отталкиванию атомов (отсутствию хим. связи). Хим. связь осуществляется при этом только при учете ионных структур. В методе валентных схем, использующем ортогональные базисные орбиты, становится поэтому бессмысленным простое сопоставление хим. связи со спариванием электронов, находящихся у различных атомов, а также сопоставление энергии связи с обменной энергией. Ковалентная функция Гейтлера — Лондона для молекулы H_2 дает следующие значения кулоновской и обменной энергии электронов: —29,66 *эв* и —19,61 *эв*. Для ковалентной функции, построенной из ортогональных орбит, соответствующие величины равны: —36,10 *эв* и +0,28 *эв*. Резкое уменьшение значений обменных интегралов характерно для метода валентных схем, использующего ортогональные базисные орбиты. Метод валентных схем, исходящий из ортогональных базисных орбит, лишен неточностей обычного метода валентных схем и является, по мнению автора, не менее мощным, чем метод молекулярных орбит с учетом взаимодействия конфигураций. Т. Р.

31664. Энергии стабилизации атомов в сопряженных системах. Накадзима (Atom-stabilization energies in conjugated systems. Nakajima Takeshi), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 3, 587 (англ.)

Предложено новое выражение для полной энергии π-электронов сопряженных молекул $E_\pi=\Sigma_r E_r$, где E_r называется энергией стабилизации r-го атома в сопряженной системе и определяется равенством $E_r=\Sigma_j 2C_{rj}^2\varepsilon_j$ (C_{rj} — коэфф. при π — орбите r-го атома в j-й молекулярной орбите, ε_j — энергия j-й молекулярной орбиты; суммирование по j производится по всем занятым молекулярным орбитам); так как E_r есть энергия, необходимая для перевода π-электронов атома r из «сопряженного состояния» в «валентное состояние», то величина E_r является удобной мерой хим. реакционной способности r-го атома в сопряженной системе. В альтернантных углеводородах E_r является энергией, необходимой для перевода как раз одного π-электрона в валентное состояние. Для неальтернантных углеводородов, где число переводимых π-электронов не всегда равно 1, величина E_r является менее надежным критерием реакционной способности. Здесь мерой реакционной способности по отношению к электрофильному и к нуклеофильному замещению являются величины $E_r^+=E_r-C_{rf}^2E_f$ и $E_r^-=E_r+C_{rf'}^2\varepsilon f'$, где f обозначает верхнюю занятую, а f' — низшую свободную молекулярную орбиту. Для

молекул нафталина, антрацена, дифенила, 1,2-бензантрацена, азулена, этилена и бутадиена вычисленные значения E_r сопоставлены со значениями индексов свободных валентностей (F) и со значениями самополяризуемости (α). Наблюдается точная линейная зависимость между $-E_r$ и F и приближенно линейная зависимость между $-E_r$ и α. Приведены также значения E_r^+, которые сопоставлены со значениями индексов свободных валентностей катионов, образующихся из исходной сопряженной молекулы в результате переноса электрона к электрофильному реагенту. Т. Р.

31665. Некоторые характеристики электронной структуры ароматических азосоединений. Пюльман, Боде (Quelques caractéristiques de la structure électronique des azoïques. Pullman Bernard, Baudet Jeanne, m-me), C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 26, 2529—2531 (франц.)

Приведены результаты расчета ряда параметров молекул азобензола (I) и амино-4-азобензола (II) по методу молекулярных орбит. Приведена диаграмма распределения зарядов и порядков связей. Приведены значения взаимных поляризуемостей атом-атом для атома азота со всеми остальными атомами молекулы и связь-атом для связи N=N со всеми остальными атомами. Для шести метилпроизводных азобензола и амино-4-азобензола (2; 3; 4; 2[1]; 3[1]; 4[1]) приведена таблица распределения зарядов по молекуле и порядков связи N=N. Э. Б.

31666. R-центроиды двухатомных молекул. Николс, Жармен (r-Centroids for diatomic molecules. Nicholls R. W., Jarmain W. R.), Y. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1561 (англ.)

Исходя из того, что $\overline{R}_{v'} = \int \psi_{v'}^2 R dR$ и разлагая $\psi_{v'}$ в ряд $\psi_{v'} = \Sigma_{v''} (v', v'') \psi_{v''}$, где $(v', v'') = \int \psi_{v'} \psi_{v''} dR$, авторы получили $\overline{R}_{v'} = \Sigma_{v''} q_{v'v''} R_{v'v''}$ и аналогичным образом $\overline{R}_{v''} = \Sigma_{v'} q_{v'v''} \overline{R}_{v'v''}$, где $q_{v'v''}$ (множитель Франка—Кондона) $= (v', v'')^2$ и $\overline{R}_{v'v''}$ (так называемая R-центроида) $= \int \psi_{v'} R \psi_{v''} dR / \int \psi_{v'} \psi_{v''} dR$. Таким образом, средние значения $\overline{R}_{v'}$ и $\overline{R}_{v''}$ уровней и v'' могут быть представлены в разложении R-центроиды в ряд по весу множителя Франка—Кондона. Отмечается следующая зависимость между $\overline{R}_{v'v''}$ и $\lambda_{v'v''}$: если $R_e' > R_e''$, то $\overline{R}_{v'v''}$ возрастающая функция от $\lambda_{v'v''}$; при $R_e' < R_e''$ функция $\overline{R}_{v'v''}$ от $\lambda_{v'v''}$ убывающая. В. А.

31667. Энергии связей, межатомные расстояния и силовые постоянные в ряду родственных молекул. Дженкинс (Bond energies, internuclear distances, and force constants in series of related molecules. Jenkins H. O.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 8, 1042—1044 (англ.)

Показано наличие прямой пропорциональности между энергиями связи и силовыми постоянными, с одной стороны, и $(1/r_e^2)$, с другой, в ряду родственных молекул. Предложены следующие эмпирич. ф-лы, связывающие указанные величины: ряд N_2, P_2, As_2, Sb_2, Bi_2, $E = 95,1 + (195,0/r_e^2)$, k (в 10^5 *дн/см*) $= (33,91/r_e^2) - 3,62$; ряд O_2, S_2, Se_2, Te_2, $E = 54,0 + (146,0/r_e^2)$, $k = (17,81/r_e^2) - 0,43$; ряд Li_2, Na_2, K_2, Rb_2, Cs_2 (газ), $E = 2,25 + (95,36/r_e^2)$, $k = (2,044/r_e^2) - 0,0418$; щел. металлы (в металлич. виде), $E = 11,4 + (18,8,0/r_e^2)$; щел.-зем. металлы (в металлич. виде), $E = 23,2 + (105,3/r_e^2)$; связи CH в C_2H_2, C_2H_4, CH_4 и CH, $E = -253,3 + (418/r_e^2)$, $k = 18,26/r_e^2) - 10,50$. В. А.

31668. Силовое поле комплексного иона. Ходаков Ю. В., Тр. Моск. авиац. ин-та, 1955, вып. 52, 63—65

Ранее сформулированный принцип монолитности (Ходаков Ю. В., Элементы электростатич. химии, Химиздат, 1934) подтверждается при сравнении свойств эквивалентных р-ров соответствующих солей K^+ и NH_4^+. В. А

31669. Диссоциация азота в ударных волнах. Тоннис, Грин (Dissociation of nitrogen in shock waves. Toennies J. P., Greene E. F.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 7, 1366 (англ.)

Энергия диссоциации N_2 (D) определялась по отношению скоростей ударных волн (УВ) — прямой U_I и отраженной от конца трубы U_R в ударной трубе, описанной ранее (РЖХим, 1955, 13641). Значения U_R/U_I, вычисленные в пределах чисел Маха для прямой УВ до 10 и начальных давл. 0,1 и 1 *мм*, оказались близкими к эксперим. значениям при $D(N_2) = 225$ *ккал/моль* и значительно более далекими при $D(N_2) = 170$. В N_2 наблюдалось ускорение отраженной УВ по мере удаления от места отражения, в Ar — постоянная скорость или замедление УВ. А. С.

31670. Спектры нейтральных и ионизированных молекул PO, PS, NS и P_2 в ультрафиолетовой и шумановской областях. Дреслер (Ultraviolett- und Schumannspektren der neutralen und ionisierten Moleküle PO, PS, NS, P_2. Dressler K.), Helv. phys. acta, 1955, **28**, № 5—6, 563—590 (нем.; рез. англ.)

Исследованы спектры излучения нейтральных и ионизированных молекул PO, PS, NS и P_2 при разряде в гейсслеровой трубке. Обнаружены 10 новых систем полос в УФ- и шумановской областях, которые приписываются PO, P_2 и ранее неизвестной молекуле PS, а также ионам PS^+, NS^+, PO^+. Приведены результаты определения молекулярных состояний, соответствующих этим спектрам. Электронная структура этих ионов и молекул сравнивается со структурой изоэлектронных молекул. Проведен заново колебательный анализ β-полос PO ($B - X^2 \Pi$) и получены уточненные значения колебательных и приближенные значения вращательных постоянных для состояния B. Экстраполяция уровней состояния B, равно как и граница предиссоциации, наблюденная для состояния E, приводит к энергии диссоциации PO $D_0^{''} = 5,4$ *эв*. В. Д.-К.

31671. Спектр испускания AlF в области 1700—2000 А. Ноде, Хьюго (The emission spectrum of AlF in the region 1700—2000 A. Naudé S. M., Hugo T. J.), Canad. J. Phys., 1955, **33**, № 9, 573—574 (англ.)

Получен спектр испускания AlF в области 1700—2000 А. Обнаружены системы полос $B^1\Sigma - X^1\Sigma$ и $C^1\Sigma - X^1\Sigma$. Значения голов полос удовлетворяют ур-ниям $\nu_h = 54249,6 + [864,8(v' + {}^1/_2) - 7,23(v' + {}^1/_2)^2 + 0,009(v' + {}^1/_2)^3] - 799,2(v'' + {}^1/_2) - 4,74(v'' + {}^1/_2)^2 + 0,015(v'' + {}^1/_2)^3]$ и $\nu_h = 57682,2 + [934,3(v' + {}^1/_2) - 5,18(v' + {}^1/_2)^2] - [799,0(v'' + {}^1/_2) - 4,74(v'' - {}^1/_2)^2]$. Дано отнесение полос к колебательным уровням. См. также РЖХим, 1954, 30212; 1955, 25585. М. П.

31672. Спектр поглощения *п*-фторанизола. Рамакришна-Рао, Сурьянараяна (The absorption spectrum of para-fluoro-anisole. Ramakrishna Rao V., Suryanarayana V.), Z. Scient. and Industr. Res., 1955, (**B—C**)**14**, № 9, B479—B480 (англ.)

В продолжение предыдущих работ (РЖХим, 1955, 25593, 42369) исследован спектр поглощения *п*-фторанизола (**I**) в ближней УФ-области. Так же, как и в случае *о*- и *п*-хлоранизолов (см. ссылку), отмечены две области поглощения: непрерывное поглощение при ~2300 A и дискретное поглощение при 2960—2550 A. При высоких давлениях происходит совмещение обеих областей. Во второй области измерено ~150 полос. Интенсивная полоса при 2843,4 A, рассматриваемая как переход 0,0, смещена на 24 A в длинноволновую сторону по сравнению с аналогичной полосой для *п*-хлоранизола. Полученные частоты интерпретируются на основе 6 основных частот возбужденного (первая цифра) и основного (вторая цифра) состояний, в скобках приведено отнесение: 435, 391 (полносимм. кол. компонента ε_g^+ в C_6H_6); 843, 720 (вал. кол. $C—OCH_3$); 857, 810 (деф. кол. C—F); 1116, 1042 (вал. кол. C—C); 1275, 1280 (вал. кол. C—F); 1308, 1299 (деф. кол. CH_3). М. П.

31673. О строении некоторых алифатических нитросоединений. Урбанский Т., Бюл. Польск. АН, Отд. 3, 1954, **2**, № 8, 399—400; Bull. Acad. polon. sci. Cl. III, 1954, **2**, № 8, 393—394 (англ.)

В продолжение ранее начатой работы о строении некоторых алифатич. соединений (РЖХим, 1956, 12117) автор приходит к выводу, что в исследованных соединениях (II R′ = R″ = CH_3 и II R′ = CH_3, R″ = CH_2OH из цитированной работы) атом водорода аминогруппы может соединиться с 2 атомами O при помощи 2 водородных связей. Эти соединения должны иметь строение **I** и **II**. М. П.

31674. О спектрах поглощения в ультрафиолете β-галоидопроизводных β-нитроалкоголей. Собутка В., Урбанский Т., Экштейн З., Бюл. Польской АН. Отд. 3, 1955, **3**, № 8, 437—441

Исследовано влияние атомов Cl и Br на УФ-спектры поглощения хлор- и бромпроизводных нитроспиртов общей ф-лы $R—CH(OH)—CH(X)—NO_2$ ($R = CH_3$, CCl_3, C_2H_5, $н\text{-}C_3H_7$, $(CH_3)_2CHCH_2$; X = Cl и Br) в C_2H_5OH. Замещение атома H на Cl у атома C, связанного с группой NO_2, несколько понижает интенсивность поглощения NO_2; при замещении на атом Br, вместо максимума наблюдается лишь изгиб кривой вблизи 270—280 *mμ*. М. П.

31675. Спектры поглощения лейко-оснований красителей в кислых растворах и в твердом состоянии. I. Лейко-основания тиазиновых и оксазиновых красителей в кислых растворах. Вартанян А. Т., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 7, 1304—1310

Показано, что в условиях вакуума действие газообразного H_2S на твердые слои тионина, метиленового голубого, тионина голубого O и капри синего сопровождается образованием соответствующих лейко-оснований. Эти лейко-основания возгоняются при т-рах >80° в вакууме с заметной скоростью. Для исследования превращений, претерпеваемых лейко-основаниями в кислых р-рах, была использована спектрофотометрич. методика. Лейко-основания в р-ре 0,1 н. HCl переходят в соответствующий краситель вследствие окисления. В р-ре 5 н. HCl лейко-основания переходят в двухвалентные ионы, спектры поглощения которых совпадают со спектрами поглощения соответствующих красителей в кислых р-рах. А. В.

31676. Исправление к статье «Некоторые исследования ультрафиолетовых спектров поглощения нитрофуранов». Гиллер С. А., Салдаболс Н. О., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 5, Обл. 3 К РЖХим, 1954, 39155. Кроме перечисленных в заголовке лиц, автором статьи следует считать также Я. А. Эйдуса. М. П.

31677. Спектры поглощения кристаллов комплексных солей. Цутида (錯鹽結晶の吸收スペクトル(1954年の化學. I.)樋田龍太郎), 化學, Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 4, 2—3 (япон.) Обзор. За 1954 г. Библ. 17 назв. М. П.

31678. К изучению люминесценции красящих веществ. Лаффитт (Contribution a l'étude de la luminescence des matiéres colorantes. Laffitte Elisabeth), Ann. phys., 1955, **10**, janv.-fevr., 71—127 (франц.)

Исследована предельная поляризация (P_0) люминесценции эскулина (P_0= 0,42), сульфата хинина (0,40), родамина B (0,43), флуоресцеина (0,43), эйхризина (0,43), трипафлавина (0,43) и акридинового желтого (0,42) в твердых р-рах в плексигласе. Сделана попытка истолкования явления поляризованной люминесценции с помощью «металлической модели» (ММ). Применение ММ позволяет вычислить спектральное положение УФ-полос поглощения исследованных красителей с погрешностью, не превышающей, как правило, 20 *mμ*. Рассмотрение моментов перехода π-электронов показывает, что в изучавшихся плоских молекулах с антраценовым скелетом трехмерный осциллятор Яблонского может быть сведен к линейному осциллятору, жестко ориентированному относительно скелета молекулы. Поскольку система сопряженных связей позволяет провести несколько траекторий «металлических» электронов, автор считает, что молекуле может быть припи ано 4 осциллятора, два из которых совпадают (в длинноволновой полосе поглощения) с длинной осью молекулы, а два составляют с ней углы ±β (10°). Отклонения наблюдаемой предельной поляризации от теоретической (P_0= 0,5) объясняются либо колебаниями молекулы, либо внутримолекулярным переносом энергии возбуждения между осцилляторами, имеющими несколько отличающиеся направления. Обе гипотезы дают удовлетворительное объяснение наблюдаемому «дефициту» поляризации. ММ дает также возможность объяснить характер зависимости степени поляризации от длины волны возбуждающего света (поляризационный спектр). Вычисления, выполненные для флуоресцеина и родамина B, дают для возбуждения во 2-й и 3-й полосах поглощения отрицательные значения P_0 (~—0,33) и положительные значения (~0,2) при возбуждении в 4-й полосе поглощения. Установлено, что предельная поляризация α-полосы фосфоресценции (спектрально тождественной мгновенному свечению) существенно меньше (~0,3), чем P_0 флуоресценции. Длинноволновая β-полоса, наблюдаемая при низких т-рах, по данным автора, полностью деполяризована. Деполяризация излучения в α-полосе связывается со значительной длительностью метастабильного состояния. Полная деполяризация в β-полосе должна быть связана, по мнению автора, с природой осциллятора, описывающего переход из метастабильного состояния в основное. П. Ф.

31679. К теории поляризации резонансного излучения и флуоресценции атомов и двухатомных молекул. Феофилов П. П., Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 6, 846—849

На основе рассмотрения относительной вероятности π- и σ-переходов между компонентами расщепления уровней энергии атомов в магнитном поле с учетом принципа спектроскопич. стабильности Бора — Гейзенберга рассчитана степень поляризации резонансного излучения и флуоресценции атомов как функция внутренних квантовых чисел J (или квантовых чисел сверхтонкой структуры) уровней, между которыми происходят переходы, определяющие процесс люминесценции. Расчет произведен для 9 возможных комбинаций дипольных переходов, удовлетворяющих правилу отбора $\Delta J = 0, \pm 1$, и для возбуждения как линейно, так и циркулярно-поляризованным светом. В последнем случае введено понятие о степени циркулярности излучения C и вычислена функциональная зависимость $C(J)$. Установлен принцип обратимости, согласно которому степень поляризации или степень циркулярности излучения при рассматриваемой схеме переходов не зависят от направления, в котором совершаются переходы. Показана применимость полученных ф-л для вычисления степени поляризации резонансной люминесценции двухатомных молекул. В пределе при $J \to \infty$ процесс люминесценции может быть моделирован с помощью классич. линейных осцилляторов, ориентированных перпендикулярно или параллельно оси молекулы. П. Ф.

31680. О вычислении нулевых частот трехатомных симметричных гидридов и дейтеридов. М о р о з о в В. П., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 10, 1804—1806

Нулевые частоты ω_i (частоты бесконечно малых колебаний) связаны с фундаментальными частотами ν_i, определяемыми из спектров, ф-лой: $\omega_i = \nu_i (\sigma_i - \rho_i^2) / [\rho_i (1 - \rho_i)]$ (1), где $\sigma_i = \nu_i' / \nu_i$ и $\rho_i = \omega_i' / \omega_i$. Штрихом отмечены частоты, относящиеся к изотопным молекулам. Частоты ν_i ($i = 1, 2, 3$) и ν_i' известны из спектров молекул H_2O, D_2O, H_2S, D_2S, H_2Se, D_2Se. Значения ρ_i могут быть вычислены, если известны геометрич. параметры молекул. Для перечисленных молекул приводятся ф-лы, по которым вычислены ρ_i ($i = 1, 2, 3$). По ф-ле (1) для тех же шести молекул вычислены ω_i и ω_i'. Эти величины могут быть использованы для вычисления силовых постоянных. М. К.

31681. О применении нулевых приближений и парциальных частот для приближенного решения задачи о колебаниях в молекуле. С в е р д л и н А. С., Г о д н е в И. Н., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 10, 1807—1814

Частоты колебаний ω могут быть вычислены путем решения вековых ур-ний шести типов: $|t_i \lambda - k_{ij}| = 0$; $\lambda_i = \omega_i^2$ (1), $|D_{ij} - \delta_{ij}\lambda| = 0$; $D_{ij} = T^{-1}K$ (2), $|L_{ij} - \delta_{ij}\lambda^{-1}| = 0$; $L_{ij} = K^{-1}T$ (3), $|M_{ij} - \delta_{ij}\lambda^{-1}| = 0$; $M_{ij} = TK^{-1}$ (4), $|N_{ij} - \delta_{ij}\lambda| = 0$; $N_{ij} = KT^{-1}$ (5), $|K_{ij}^{*}\lambda - A_{ij}| = 0$ (6). Этим ур-ниям соответствуют различные виды диагональных нулевых приближений: $\lambda_i^{(1)} = k_{ii} / t_{ii}$; $\lambda_i^{(2)} = \lambda_i^{(5)} = D_{ii} = N_{ii}$, $\lambda_i^{(3)} = \lambda_i^{(4)} = 1 / L_{ii} = 1 / M_{ii}$; $\lambda_i^{(6)} = A_{ii} / k_{ii}^{*}$. Критерием применимости нулевых приближений является близость к единице разностей $\rho_1 = 1 - (\Sigma |\nu_i - \omega_i|) / \Sigma\nu_i$ и $\rho_2 = 1 - (\Sigma |\nu_i - \omega_i|) / \nu_i$, где ν_i — эксперим. частоты. Указанные нулевые приближения сравниваются с частотами, найденными по методу парциальных частот Морозова. В этом методе в выражении для потенциальной энергии замораживаются все координаты, кроме одной, и в зависимости от выбора переменных движения получаются квадраты парциальных частот вида: $B_i = k_{ii} / t_{ii}$; $B_i' = A_{ii} k_{ii}$; $M_i' = 1 / (k_{ii}^{*} t_{ii})$; $M_i = A_{ii} / k_{ii}^{*}$, B_i и M_i совпадают с $\lambda_i^{(1)}$ и $\lambda_i^{(6)}$, которые, следовательно, могут рассматриваться как квадраты парциальных частот. В то же время B_i' и M_i' не соответствуют диагональным нулевым приближениям и не должны применяться. Величины B_i, $\lambda_i^{(2)}$, $\lambda_i^{(3)}$, M_i, B_i', M_i', ρ_1, ρ_2 вычислены для частот колебаний $CHCl_3$, CF_4. Значения ρ_1, ρ_2 близки к единице и вычисленные частоты близки к их точным значениям для всех частот при использовании нулевого приближения $\lambda_i^{(2)}$. Парц. частоты Морозова не эквивалентны $\lambda_i^{(2)}$, B_i и M_i совпадают с ν_i лишь для некоторых частот. Этот вывод подтверждается также расчетами для CCl_4, CBr_4, NO_2. Для вековых ур-ний второй степени $M_1 + B_2 \approx \lambda_1^{(2)} + \lambda_2^{(2)}$. М. К.

31682. Строение молекулы гексаметилдисилана. М у р а т а, С и м и д з у (Structure of hexamethyldisilane. M u r a t a H i r o m u, S h i m i z u K a z u h i r o), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 10, 1968—1969 (англ.)

С целью окончательного выбора конфигурации молекулы гексаметилдисилана D_{3d}, D_{3h} или $D_{3h'}$ со свободным вращением методом, описанным ранее (Shimanouchi T., J. Chem. Phys., 1949, **17**, 245, 848), проведен расчет основных частот скелетных колебаний этаноподобных 8-атомных молекул, причем группа CH_3 рассматривалась как одна частица. При конфигурации D_{3d} колебания E_u активны только в ИК-спектре. Сопоставление вычисленных частот с опытными (причем наблюдается хорошее совпадение) приводит авторов к выводу, что равновесная конфигурация имеет симметрию D_{3h} или $D_{3h'}$. М. П.

31683. Силовые постоянные молекулы BCl_3. С а н т х а м м а (Force constants of BCl_3 molecule. S a n t h a m m a V.), Current Sci., 1955, **24**, № 8, 262—263 (англ.)

Для молекулы принята плоская симметричная модель D_3. Силовая постоянная связи B — Cl вычислена по ф-ле Бэджера и равна $3{,}227 \cdot 10^5$ *дн / см*. Остальные силовые постоянные вычислены по частотам 471 (A_1') и 956,243 (E') $B^{11}Cl_3$: $f(BCl, BCl) = 0{,}706$; $f(< Cl_1BCl_2, BCl_1) - f(< Cl_1BCl_2, BCl_3) = -0{,}69$ или 3,103; $f(< ClBCl) - f(< Cl_1BCl_2, < Cl_1BCl_3) = 0{,}158$ или 1,065. С этими постоянными вычислены частоты A_1' и E_1' молекулы $B^{10}Cl_3$. При первом наборе f получены частоты 471 (471), 994 (995), 261 (244) (в скобках опытные значения). Величины 3,103 и 1,065 приводят к большим расхождениям с опытными частотами. М. К.

31684. Инфракрасные спектры и строение воды в твердых веществах II. Некоторые экспериментальные данные. Д ю в а л ь, Л е к о н т (Le spectre infrarouge et l'ètude de l'èeau dans les solides. Quelques dèterminations expérimentales. D u v a l C l., L e c o m t e J.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1953, **50**, № 9, C 64—C 71 (франц.)

Измерены ИК-спекры кристаллизационной воды в ряде твердых солей. Полосы в интервалах 3220—3230 и 3310—3324 $см^{-1}$ ($CaCl_2 \cdot 4H_2O$, $CdBr_2 \cdot 4H_2O$, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $SrCl_2 \cdot H_2O$) относятся к слабо связанной воде. Частоты 3150—3165 $см^{-1}$ ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$) соответствуют сильно связанной воде. В отличие от $Ni(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $Cd(OH)_2$, имеющих полосу поглощения воды при 3605—3620 $см^{-1}$, $Cu(OH)_2$ имеет три типа полос с частотами > 3500 (I),

3340—3450 (II) и <3340 *см*$^{-1}$ (III), что соответствует в случае I свободным группам OH, II — слабо связанной воде и III — группам OH, участвующим в водородной связи, или сильно связанной воде. Гидраты $CaSO_4$ имеют полосы поглощения кристаллизационных H_2O и D_2O соответственно в интервалах 2500—2700 и 3200—3600 *см*$^{-1}$. С изменением катиона и степени гидратации меняются ИК-спектры кристаллизационной воды и других сульфатов $MnSO_4 \cdot H_2O$ 3244, 3375; $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ 3236, 3400, 3477, 3533; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 3078, 3214, 3300; $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 3091, 3208, 3279 *см*$^{-1}$. Измерены ИК-спектры воды и группы OH в ряде минералов: диаспоре, бруците, голандите, анальциме, мезотипе, апофилите, слюде, топазе, берилле. Показана зависимость ИК-спектра щавелевокислого натрия от его влажности и степени гидратации.

А. М.

31685. Инфракрасные спектры семикарбазонов. Дейвисон, Кристи (Infrared spectra of semicarbazones. Davison W. H. T., Christie P. E., Miss), J. Chem. Soc., 1955, Oct., 3389—3391 (англ.)

Исследованы ИК-спектры 24 семикарбазонов типа **RR′C=NNHCONH$_2$**, где R,R′ — алифатич. и ароматич. группы. Сопоставление спектров позволило выделить следующие характеристич. частоты: 3460±16 вал. кол. NH в свободных группах NH_2 или NH, 3370—2800 вал. кол. NH в группах, участвующих в водородных связях, или вал. кол. свободных групп NH_2, 1,695±5 ν(C=O) (в амиде), ~1665 ν (C=N), 1585±10 частота амидной группы, 767±4 деф. кол. группы NH. Авторы полагают, что анализ кетонов в отдельных случаях выгоднее выполнять, переводя их в семикарбазоны.

Ю. Е.

31686. Спектры комбинационного рассеяния, инфракрасные спектры и структура 2,6-диоксаспиро-(3,3)-гептана. Сиркар, Волз, Кливленд (Raman and infrared spectra and structure of 2,6-dioxaspiro (3,3) heptane. Sirkar S. C.), Voelz Fred L., Cleveland Forrest F.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 9, 1684—1685 (англ.)

Получены спектры комб. расс. с качеств. поляризационными измерениями и ИК-спектры поглощения в области 3—15 μ 2,6-диоксаспиро-(3,3)-гептана. Число частот и выполнение альтернативного запрета позволяет отнести молекулу к симметрии D_{2d}. Дано отнесение некоторых частот 969 (вал. C—C), 1134 (вал. C—O), 491 (деф. C—C—O), 2874 (вал. C—H, симм.), 2944 и 2982 *см*$^{-1}$ обертоны деф. кол. CH, усиленные благодаря резонансу Ферми. Спектр комб. расс. получен в расплаве, для чего рассеивающий сосуд окружался рубашкой из стекла пирекс с пропусканием по ней горячего воздуха (т-ра 110°).

Ю. Е.

31687. Инфракрасный спектр поглощения дейтерированного поливинилового спирта. Укида, Нисино, Коминами (重水素置換ポリビニルアルコールの赤外線吸収スペクトル. 浮田純二, 西野豊, 小南次夫), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 2, 158 (япон.)

В спектре пленки дейтерированного поливинилового спирта обнаружена полоса вал. кол. OD при 4,01 μ.

М. П.

31688. Использование частично ориентированных твердых образцов и неполяризованного излучения в анализе инфракрасных спектров поглощения. Стюарт (Use of partially oriented solid samples and unpolarized radiant energy in the analysis of infrared absorption spectra. Stewart James E.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 5, 986—987 (англ.)

Коэффициент поглощения ИК-колебания с дипольным моментом перехода p, образующим угол θ с плоскостью фронта падающей волны и угол Φ с плоскостью поляризации выражается соотношением $a = k\int_{-\pi/2}^{+\pi/2}\int_0^{2\pi}(p\cos\theta\cos\Phi)^2 n_i(\theta)\,d\Phi\,d\theta$, где $n_i(\theta)$ — функция распределения p по углу θ; $m(\Phi) = \text{const}$, следовательно, падающее излучение полностью деполяризовано. Для случая одинаковой ориентации p по отношению к плоскости падающей волны ($\Phi = \text{const}$) $a = K^1 N_i p^2/2$, где N_i — число поглощающих центров ($\cos^2\theta = {}^1/_2$). В действительности N_i в кристалле не равно общему числу молекул, так как в элементарной ячейке могут быть молекулы, различно ориентированные друг относительно друга. В этом случае N_i равно числу эквивалентных молекул, совмещаемых путем трансляций. Общее число молекул равно $N_0 = \Sigma_{r=1}^{N} N_r$. Отношение a_0^i/a_r^i должно оставаться постоянным для колебаний одного и того же типа симметрии. Приведенные соображения применены к анализу ИК-спектра поглощения *n*-дихлорбензола. При переходе к ориентированным образцам препарата интенсивность полосы 821 *см*$^{-1}$ понижается ($a_0/a_r = 1{,}2$), а полосы 818 *см*$^{-1}$ повышается ($a_0/a_r = 0{,}33$). Сравнение с a_0/a_r других интерпретированных полос показывает, что полосу 818 *см*$^{-1}$ следует отнести к колебаниям симметрии b_{1u} (ν_{14}).

В. А.

31689. Доклады на международной конференции по исследованиям в инфракрасной области (Rendiconti del Convegno Internazionale di studi sull'infrarosso), Nuovo cimento, 1955, **2**, Suppl. № 3, 523—850 (франц., англ., нем.)

Сообщение о международной конференции по исследованиям в ИК-области. Доклады: Баршевиц (Barchewitz P.), Вводное слово; Баршевиц (Barchewitz P.), Спектры поглощения при больших толщинах поглощающего слоя; Бутри, Девинь (Boutry G. A., Desvignes F.), Фотодиоды и фототранзисторы как приемники ИК-излучения; Камминг, Диксон, Шеппард (Cumming C., Dixon R. N., Sheppard N.), Некоторые исследования в области ИК-спектроскопии с высоким разрешением; Джулотто (Giulotto L.), Спектры кристаллов и жидкостей в далекой ИК-области; Леконт (Lecomte L.), О рефрактометрии в ИК-области; Ленорман (Lenormant H.), ИК-спектрография протеинов и ее применение в биологии; Маннебак (Manneback C.), Новые эксперим. исследования изотопных дейтерированных молекул, в частности этилена и его бромзамещенных, с помощью ИК-спектроскопии и спектроскопии комб. расс.; Матьё (Mathieu J.-P.), ИК-спектры в поляризованном свете и строение кристаллов; Плайлер, Аккуиста (Plyler K., Acquista N.), Использование призм из CsJ для получения спектров в области 50 μ; Сезерленд (Sutherland G. B. B. M.), Исследование строения кристаллов с помощью рассеяния рентгеновских лучей и ИК-спектров; Арнюльф, Брикар, Вере (Arnulf A., Bricard J., Veret C.), К исследованию прохождения света в атмосферных туманах в спектральной области 0,35—12 μ; Баллард, Мак-Карти (Ballard S. S., McCarthy K. A.), Оптич. материалы для ИК-приборов; Бродерсен (Brodersen S.), Выбор условий сканирования; Бродерсен (Brodersen S.), Интерферометрич. метод калибровки длин волн; Шаббаль, Жаккино (Chabbal R., Jacquinot P.), Применение интерферометра Фабри — Перо; Кулон, Водар (Coulon R., Vodar B.), Вращательно-колебательные спектры HCl, HF и CO, возмущенные посторонними газами под высоким давлением; Девинь (Desvignes F.), Спектрофотометр с очень большой дисперсией для исследований в близкой и средней ИК-областях; Дюшен (Duchesne

J.), Замечание о колебательной потенциальной функции фосгена и тиофосгена; Фрейман (Freymann R.), О соотношении между электронным поглощением и дефектами решеток в твердых телах; Гренье-Бессон, Ама, Баршевиц (Grenier-Besson L., Amat. G., Barchewitz P.), О расчете колебательных постоянных окиси азота; Адни (Hadni A.), Регистрирующий спектрометр с решеткой для получения спектров в далекой ИК-области; Адни (Hadni A.), Спектры поглощения газов и паров в далекой ИК-области; применение к расчетам термодинамич. функций; Хаджи, Новак (Hadži D., Novak A.), ИК-спектры и строение некоторых кислых солей карбоновых к-т; Хаусдорф, Стернгланц (Hausdorff H., Sternglanz H.), ИК-спектрометр с дифференциальной автоматич. регистрацией; Хейс, Невин (Hayes W., Nevin T. E.), Полосатые спектры галогенидов Mn в фотографич. ИК-области; Идальго, Серратоса (Hidalgo A., Serratosa J. M.), ИК-спектры поглощения силикатов Испании. Попытка интерпретации наблюдаемых полос; Хайман (Hyman R. A.), ИК-спектры поглощения в жидких сплавах селен-сера; Кастлер (Kastler A.), О возможности использования эффекта Смита—Парсела как источника монохроматич. ИК-излучения; Кетелар (Ketelaar J. A. A.), Триплет-синглетный переход в кислороде под давлением; Кетелар, Фаренфорт (Ketelaar J. A. A., Fahrenfort J.), Одновременные переходы в ИК-спектрах смесей; Жозьен (Josien M.-L.), Исследование влияния р-рителей с помощью ИК-спектроскопии; Джадж, Невин (Judge D., Nevin T. E.), Полосатый спектр N_2 в области 8050—8500 λ; Ларсон, Мак-Лафлин (Larson D. L., McLaughlin J.), ИК-спектроскопия гемоглобина человека; Леге (Legay F.), Аномальная дисперсия колебательно-вращательных полос; Ленобль (Lenoble J.), Поглощение хрусталика в ИК-области; Ленорман, Блу (Lenormant H., Blout E. R.), Методика получения ИК-спектров в присутствии воды; Луфт, Майе (Luft K., Maillet H.), Принципы использования ИК-спектрометрии в промышленности. Матьё (Mathieu J.-P.), Собственные частоты колебаний кубич. кристаллов; Мижотт, Невен, Свенссон (Migeotte M., Neven. L., Swensson J.), О ИК-спектре Солнца; Верньу, Жинувес (Vergnoux A. M., Ginouvès M. F.), Исследование кристалла гамбергита в ИК-области; Венсан (Vincent J.), Одновременное измерение интенсивности и ширины линий ИК-спектров поглощения. Результаты для случая некоторых простых газов. Бергман, Френк, Зиндель (Bergmann L., Frenk H., Sindel P.), ИК-спектрограф Лейтца. М. П.

31690. Спектры комбинационного рассеяния углеводородов различных классов. IV. Спектры комбинационного рассеяния некоторых разветвленных алканов с третичными углеродными атомами. Т р е щ о в а Е. Г., Т а т е в с к и й В. М., Ф а й н з и л ь б е р г А. А., Ш у ш е р и н а Н. П., Л е в и н а Р. Я., Ж. физ. химии, 1953, **27**, № 10, 1564—1571

Получены спектры комб. расс. 2,3-диметилгексана, 2,3-диметилгептана, 2,3-диметилоктана, 2,3,6-триметилгептана, 3,5,-диметилоктана, 3-метил-5-этилоктана. В спектрах исследованных 2,3-диметилалканов имеются интенсивные линии, характеризующиеся по Б. И. Степанову (Ж. физ. химии, 1946, **20**, 197) разветвлением типа $\begin{smallmatrix}C\\C\end{smallmatrix}\!\!>\!C{-}C\!<\!\!\begin{smallmatrix}C\\C\end{smallmatrix}$. В то же время встречаются частоты, характерные для других типов разветвления (напр. линии 1147 и 1149, характерные для простого разветвления). В спектрах последних 3 в-в наряду с линиями, характеризующими по Степанову рассматриваемые типы разветвления, имеются яркие и характерные линии в области 765 $см^{-1}$, не предусмотренные Степановым. Отмечается нестрогая характеристичность признаков, относящихся к группам CH_2, стоящим вне рассматриваемого структурного элемента. Предыдущие сообщения см. Татевский В. М. и др., Ж. аналитич. химии, 1948, **3**, 75, Ж. физ. химии, 1951, **25**, 1239. В. А.

31691. Исправление к статье «Сообщение 8. Спектры комбинационного рассеяния некоторых ароматических углеводородов». А л е к с а н я н В. Т., С т е р и н Х. Е., Л и б е р м а н А. Л., М и х а й л о в а Е. А., П р я н и ш н и к о в а М. А., К а з а н с к и й Б. А., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 5, обл. 3.

См. РЖХим, 1956, 6142.

31692. Спектры комбинационного рассеяния света соединений, встречающихся в эфирных маслах. П и г у л е в с к и й Г. В., Р ы с к а л ь ч у к А. Т., Тр. Ботан. ин-та АН СССР, 1955, № 5, сер. 5, 149—257

Обзор. Библ. 106 назв. М. Д.

31693. Исследование ширины комбинационных линий в зависимости от агрегатного состояния вещества. Б а ж у л и н П. А., Р а к о в А. В., Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 1, 54—56

Исследованы спектры комб. расс. бензола (I) и *n*-дихлорбензола (II) в жидком и твердом состояниях. При затвердевании частоты комб. линий практически не меняются, за исключением линии 307 $см^{-1}$ твердого II (в жидкости $\Delta\nu = 298$ $см^{-1}$) и, кроме того, некоторые из линий жидкости в спектрах твердых I и II заменены на пары близких по частоте линий. Сопоставление измеренного отношения интенсивностей линий II 331, 327 и 323 $см^{-1}$ (26 : 17 : 2) с рассчитанным, в предположении, что они обусловлены наличием изотопов Cl^{35} и Cl^{37} (28 : 19 : 3), подтверждает эту интерпретацию. Переход из жидкого состояния в твердое оказывает существенное влияние на ширину комб. линий, измерения которых дали следующие результаты ($см^{-1}$): 607 (I), 1,9 (кристалл), 7,0 (жидк.); 992 (I), 0,9, 1,7; 1586 (I), 2,3, 12,6; 3062 (I), 3,6, 7,8; 307 (II), 1,0, 6; 628 (II), 0,6, 2,2; 747 (II), 2,0, 3,5. Изменение ширины линий связано со степенью ее деполяризации: деполяризованные линии при затвердевании сужаются в 3—5 раз, а поляризованные лишь в 2—2,5 раза. Найденный факт объясняется тем, что поворотное движение молекул в жидкости, играющее основную роль в уширении комб. линий (тем бóльшую, чем больше степень деполяризации линии (РЖХим, 1954, 46044)), в значительной степени затрудняется при переходе от жидкого состояния к твердому. В. А.

31694. Колебательно-вращательная полоса ν_2 паров тяжелой воды. Д и к к и, Г о ф м а н (Vibration-rotation band ν_2 of heavy water vapor. D i c k e y Fred P., H o f f m a n James M.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 9, 1718—1720 (англ.)

С помощью вакуумного призменно-решеточного (решетка типа эшеллет, ~1770 штрихов на 1 *см*) спектрографа измерена основная колебательно-вращательная полоса ν_2 D_2O в области 1037—1375 $см^{-1}$ и произведен вращательный анализ. Относительные интенсивности линий и уровни энергии рассчитывались по таблицам (King и др., J. Chem. Phys., 1943, **11**, 27; 1944, **12**, 210; Turner, Hicks, Reitwiesner. Ballistic Research Laboratories Report № 878). Получено: центр полосы ν_2 1178,45 $см^{-1}$, вращательные постоянные $A(V) = 16{,}650$ $см^{-1}$; $B(V) = 7{,}345$ $см^{-1}$; $C(V) = 4{,}795$ $см^{-1}$; $\Delta = I_C - I_A - I_B = 0{,}345 \cdot 10^{-40}$ $г.см^2$. Т. Б.

31695. Исследование полосы HDS 6140 $см^{-1}$. К р о с б и, Б э р, К р о с с (Analysis of the 6410 cm^{-1} band of HDS. C r o s b y Glenn A., B a i r

E d w a r d J., C r o s s P a u l C.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 9, 1660—1663 (англ.)

Обнаружено, что полоса HDS 6140 *см*$^{-1}$ в основном содержит переходы типа *A*, переходы типа *B* не наблюдаются из-за малой интенсивности. Дипольный момент, следовательно, ориентирован вдоль оси наименьшего момента инерции *A*, совпадающей со связью DS. При вращательном анализе найдено (в *см*$^{-1}$) $A'' = 9{,}743$; $B'' = 4{,}922$; $C'' = 3{,}232$; $A' = 9{,}411$; $B' = 5{,}019$; $C' = 3{,}173$; $\nu_0 = 6140{,}0$; $\Delta'' = I''_C - I''_A - I''_B = 0{,}101 \cdot 10^{-40}$ *г см*^{2}; $\Delta' = 0{,}371 \cdot 10^{-40}$ *г см*^{2}. Т. Б.

31696. Микроволновой спектр молекулы C_2H_5Cl. Б а р ч у к о в А. И., М и н а е в а Т. М., П р о х о р о в А. М., Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **29**, № 6, 892

Изучены новые переходы $0_{00} - 1_{01}$, $1_{01} - 2_{02}$ во вращательном спектре молекул C_2H_5Cl и $C_2H_5Cl^{35}$ и $0_{00} - 1_{01}$ молекулы $C_2H_5Cl^{37}$. Частота перехода $1_{01} - 2_{02}$ зависит от вращательной постоянной *A*, причем найдено $A = 30940 \pm 200$ *Мгц*; частота $0_{00} - 1_{01}$ совпадает с расчетной при значениях *B* и *C*, найденных ранее (РЖХим, 1955, 36688). Используя переход $0_{00} - 1_{01}$, авторы определили по штарковскому расщеплению дипольный момент $C_2H_5Cl^{35}$ $\mu_a = 1{,}79 \pm 0{,}05$ *D*. М. П.

31697. Радиочастотная и микроволновая спектроскопия. П е й к (Radiofrequency and microwave spectroscopy of nuclei. P a k e G. E.), Annual Rev. Nuclear Sci., 4, Stanford, Calif., 1954, 33—50 (англ.) Обзор. Библ. 86 назв. Р. Ф.

31698. Ядерное квадрупольное взаимодействие в HCN и DCN в возбужденном состоянии деформационных колебаний. У а й т (Nuclear quadrupole interaction in HCN and DCN in the bending vibrational mode. W h i t e R o b e r t L.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 2, 249—252 (англ.)

Исследовались переходы между уровнями *l*-дублетов при $\Delta J = 0$ в HCN (**I**) при 24 660,40 *Мгц* ($J = 10$) и DCN (**II**) при 24 539,96 *Мгц* ($J = 11$) в первом возбужденном колебательном состоянии $v_2 = 1$. Каждый уровень *l*-дублета расщеплен на три $F = J - 1$, *J*, $J + 1$, вследствие квадрупольного взаимодействия N с окружающим его полем. Наблюдались переходы $\Delta F = 0$, которые в первом приближении должны быть трижды вырожденными. Обнаружено расщепление линий на две, которое не может быть объяснено различием в слабом магнитном взаимодействии для уровней дублета. Рассматривая колеблющуюся молекулу как слегка асимметричный волчок с параметром асимметрии градиента электростатич. поля η, автор получает согласие с эксперим. данными при $(eqQ)\,\eta = 392 \pm 8$ *кгц* и 372 ± 12 *кгц* для **I** и **II** соответственно. Для азота $eqQ = -4{,}58$ *Мгц* (Simmons и др., Phys. Rev., 1950, **77**, 77), отсюда $\eta = -0{,}084$ для **I** и $-0{,}080$ для **II**. Полученные значения η не могут быть объяснены, если считать, что при колебаниях сохраняется симметрия электрич. поля относительно связи CN. Автор рассматривает ранее исследованную структуру молекулы **I** (Townes C. H., Dailey B. P., J. Chem. Phys., 1949, **17**, 782) и показывает, что значения η могут быть получены теор., если считать источником асимметрии разрыв π-связи, перпендикулярной плоскости изгиба молекулы, при образовании ионной структуры $H - C^+ = N^-$, вклад которой составляет 10% (90% дает структура $H - C \equiv N$). Обнаружено уширение линий в **II** сравнительно с **I**, связанное с квадрупольным взаимодействием D. Т. Б.

31699. Влияние деформационных колебаний на сверхтонкую структуру JCN. Я в а н (Effects of the bending mode of vibration on the hyperfine structure of ICN. J a v a n A l i), Phys. Rev., 1955, **99**, № 4, 1302—1306 (англ.)

Удвоение компонент квадрупольной сверхтонкой структуры вращательных переходов JCN в возбужденном состоянии деформационных колебаний $v_2 = 1$ обусловлено наряду с обычным *l*-удвоением (*l* — колебательный момент кол-ва движения), одинаковым для всех компонент вращательного перехода, также асимметрией (η) градиента электрич. поля у ядра J в возбужденном колебательном состоянии ($\eta = (q_{yy} - q_{xx})/q$, $q = q_{zz}$, ось *z* направлена по оси молекулы, ось *y* в плоскости изгиба). Полное дублетное расщепление уровней перехода $J \to J + 1$, $F \to F'$ равно $\Delta\nu = 2q_l\,(J + 1) + \eta eqQ\,[f\,(J + 1, F') - f\,(J, F)]$, где $f\,(J, F)$ — функции Казимира, q_l — постоянная *l*-удвоения. Влияние на $\Delta\nu$ асимметрии поля у ядра N, обладающего слабым квадрупольным взаимодействием, может не учитываться, так что $\Delta\nu$ зависит от F_1 и F'_1, где $F_1 = F - I$ (N). Опыт дает для ряда компонент сверхтонкой структуры перехода $J = 3 \to 4$, $v_2 = 1$, $\Delta\nu$ в пределах 17,3—24,7 *Мгц*, откуда $q_l = 2{,}643$ *Мгц*, $\eta eqQ = 21{,}00$ *Мгц*. Из значения частот перехода $J = 3 \to 4$ при $v = 0$ и $v_2 = 1$ (25—26 *кМгц*) рассчитано с учетом первого и второго порядка квадрупольного взаимодействия: $eqQ(J) = -2420{,}3 \pm 0{,}2$ *Мгц* при $v = 0$ и $-2410{,}85 \pm 0{,}2$ *Мгц* при $v_2 = 1$; $(eqQ)_{v=0} / (eqQ)_{v_2=1} = 1{,}0039$; eqQ (N) $= -3{,}8$ *Мгц*. Асимметрия $\eta = 0{,}0087$. Некоторое несоответствие (в пределах 0,050 *Мгц*) теоретич. и эксперим. данных для $\Delta\nu$ устраняется введением членов второго порядка, являющихся произведением диагональных по *l* членов и членов вида $(J; l; F_1 \,|\, H \,|\, J \pm 1, \pm 2;\ l \pm 2;\ F_1)$ и равных по порядку величины $\eta\,(eqQ)^2 / B \cdot 10^{-3}$ *Мгц*. Расчет значения η по молекулярной структуре молекулы JCN при предположении, что деформационное колебание не изменяет электронной конфигурации молекулы, дает $\eta = 0{,}0051$. Превышающее эксперим. ошибку расхождение рассчитанных и полученных из опыта данных может быть объяснено отклонением оси распределения заряда у ядра J от связи J — C в возбужденном колебательном состоянии, а также неэквивалентностью π_x- и π_y- орбит. Каждый из этих эффектов в отдельности дает совпадение с экспериментом при $\langle \theta_1^2 \rangle_{v=0} = {}^1/_2 \langle \theta_1^2 \rangle_{v_2=1}$; $q'_{v=0} / q'_{v_2=1} \approx 1$ (θ_1 — угол между осью симметрии z' распределения электрич. заряда и осью молекулы, q' — усредненное по электронной волновой функции $\partial^2 V / \partial z'^2$) или при уменьшении населенности орбит P_x структуры $J^+ = C = N^-$ на 2%. Из анализа результатов измерения перехода $J = 5 \to 6$ в BrCN (Tetenbaum S. J., Phys. Rev., 1952, **86**, 440) получено $\eta = 0{,}0095 \pm 0{,}0010$; $(eqQ)_{v=0} / (eqQ)_{v_2=1} = 1{,}004 \pm 0{,}001$ для обоих изотопов Br в хорошем соответствии с результатами для JCN. Т. Б.

31700. Изменение спин-вращательного взаимодействия фтора в Li^6F с изменением колебательного состояния. К а с т н е р, Р а с с е л л, Т р и ш к а (Variation with vibration of the fluorine spin-rotation interaction in Li^6F. K a s t n e r S. O., R u s s e l l A. M., T r i s c h k a J. W.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 9, 1730 (англ.)

Методом электрич. резонанса в молекулярном пучке Li^6F измерена постоянная *c* взаимодействия *c* **IJ** спина F с магнитным полем, обусловленным вращением молекулы, в нормальном и первых двух возбужденных колебательных состояниях. Измерения проведены в состоянии $J = 2$, в котором возбуждались двухквантовые переходы $m_J = 2 \to 0$. Получено $c / h = 36{,}28 \pm 0{,}16$; $36{,}11 \pm 0{,}27$; $33{,}89 \pm 0{,}54$ *кгц* для $v = 0$, 1, 2 соответственно. Значительная нелинейность изменения *c* с из-

менением v необычна. При учете того, что c выражается произведением B_v, линейно уменьшающегося с v, на электронный множитель (Wick G. C., Phys. Rev. 1948, **73**, 51), ход изменения c свидетельствует о росте электронного множителя при изменении v от 0 до 1 в большей степени, чем при изменении v от 1 до 2. Получено также $(\mu^2 A)_1 - (\mu^2 A)_0 = (0{,}0427 \pm 0{,}0003)(\mu^2 A)_0$, $(\mu^2 A)_2 - (\mu^2 A)_1 = (0{,}0438 \pm 0{,}0003)(\mu^2 A)_0$, где μ — дипольный момент молекулы, A — момент инерции, индекс указывает значение v. Т. Б.

31701. Сильная поляризация ядер в парамагнитных веществах. Броветто, Чини (High polarization of nuclei in paramagnetic substances. Brovetto P., Cini G.), Nuovo cimento, 1954, **11**, № 6, 618—625 (англ.; рез. итал.)

Преимущественная ориентация спинов ядер в одном направлении (поляризация) может быть осуществлена благодаря взаимодействию электронов и ядер в условиях, когда имеется резонансное поглощение спинами электронов. При резонансе спин электрона поглощает квант и меняет ориентацию, одновременно вызывая изменение квантового числа спина ядра. Одновременно происходят два процесса: 1) $e_{-1/2} + n_m \rightarrow e_{+1/2} + n_{m-1}$ и 2) $e_{+1/2} + n_{m-1} \rightarrow e_{-1/2} + n_m$. Записано ур-ние для константы равновесия K_c между процессами (1) и (2): $N_{-1/2} M_m / N_{+1/2} M_{m-1}$, где N, M — число электронов и ядер со спином, указанным индексом; K_c получается интегрированием ур-ния Вант-Гоффа: $d \lg K_c / dT = \Delta U / RT^2$, где ΔU — изменение внутренней энергии системы в процессе (2): $\Delta U = -(\gamma_n + |\gamma_e|) hHN$ (H — магнитное поле, N — число Авогадро). Из этих ур-ний получено отношение заселенностей уровней ядер m и $m-1$: $M_m / M_{m-1} = \exp \{[(\gamma_n + |\gamma_e| s) / kT] hH\}$, где s — параметр насыщения, введенный Оверхаузером. Авторы подчеркивают термодинамич. характер расчетов, благодаря чему результаты работы применимы ко всем парамагнетикам. К. В.

31702. Влияние химической связи на рентгеновский *К*-край поглощения циркония в соединениях. Карнатак (Effect of chemical combination of the X-ray K-absorption edge of zirconium in its compounds. Karnatak R. C.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (**B—C**) **14**, № 1, B 33—B34 (англ.)

Исследовано положение *К*-края поглощения металлич. Zr и Zr в ZrO_2, $ZrOCl_2$, $ZrO(SO_4)_2$, $Zr(NO_3)_4$, $ZrOF_2$ и $Zr_3(PO_4)_4$. *К*-край поглощения Zr в указанной последовательности соединений смещается в коротковолновую сторону, причем в последнем в-ве смещение достигает 20,8 *эв*. Р. Б.

31703. К теории рентгеновских спектров поглощения. Вайнштейн Э. Е., Баринский Р. Л., Нарбутт К. И., Ж. эксперим. и теор. физики, 1954, **27**, № 4, 521—528

Ответ на дискуссионную статью (РЖХим, 1955, 7599). Р. Б.

31704. Дипольный момент и время релаксации уксусного ангидрида и вращение его ацетильных групп. Экелунд (The dipole moment and relaxation times of acetic anhydride and the rotation of its acetyl groups. Ekelund Börje), Acta Acad. aboensis. Math. et phys., 1954, **19**, № 11, 1—93 (англ.)

Измерены дипольный момент (μ=3,15 *D*) и время релаксации (τ) уксусного ангидрида (I) в р-рах в пентане (22), гексане (25), бензоле (31) и диоксане ($49 \cdot 10^{-12}$ сек.) при 20° на волне 22,4 *см*. Из атомных радиусов и межатомных расстояний, при угле С—О—С, принятом равным 112°, вычислен стереометрич. объем молекулы I эллипсоидной формы, равный $86{,}3 \cdot 10^{-24}$ *см*³. В низкочастотной области (16 667 *гц*) найдены в бензоле значения суммарной поляризации $P_{полн}$=239 *см*³, ориентационной поляризации $P_{ор}$=216 *см*³ и μ=3,24 *D*. Принимая различное строение для молекулы I, автор вычислил теоретич. значения μ и τ. Сравнение эксперим. значений μ и τ с теоретич. показывает, что молекула I не обладает жесткой структурой, две ацетильные группы могут вращаться относительно связей, соединяющих их с атомом кислорода, находящимся в центре молекулы. А. З.

31705. Магнитное исследование двойных солей $Me^IHal \cdot ZnSO_4$. Белова В. И., Пацукова Н. Н., Изв. сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1955, **26**, 132—137

Определены диамагнитные восприимчивости (ДВ) солей $KCl \cdot ZnSO_4$, $RbCl \cdot ZnSO_4$, $CsCl \cdot ZnSO_4$, $KBr \cdot ZnSO_4$, KCl, RbCl, CsCl, KBr, $[Zn(NH_3)_6]J_2$ и $K_2[Zn(C_2O_4)_2] \cdot 5H_2O$. Сопоставление ДВ двойных солей $Me^IHal \cdot ZnSO_4$ с суммой ДВ солей-компонентов показывает, что образование двойной соли сопровождается незначительным снижением ДВ на $0{,}6$—$2{,}6 \cdot 10^{-6}$. При образовании типичных координационных соединений цинка $[Zn(NH_3)_6]J_2$ и $K_2[Zn(C_2O_4)_2] \cdot 5H_2O$ уменьшение ДВ составляет соответственно $18{,}8 \cdot 10^{-6}$ и $37{,}9 \cdot 10^{-6}$. На основании полученных данных авторы считают, что образование двойных солей $Me^IHal \cdot ZnSO_4$ не сопровождается изменениями, которые претерпевает электронная оболочка центрального атома внутренней сферы при образовании комплексного соединения. Этот вывод подтверждает сделанное ранее (РЖХим, 1956, 28438) заключение об отсутствии комплексных ионов в структурах этих солей. Н. П.

31706. Температурно-независимый парамагнетизм гексахлороосмеата калия. Сыркин Я. К., Белова В. И., Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 3, 517—518

С целью выяснения причин аномалии в магнитных свойствах ряда соединений Os исследована магнитная восприимчивость K_2OsCl_6 (I), OsO_4 (II) и $KOsO_3N$ (III) при 292 и 77° K. Для I найдено $\chi_м = 702{,}5 \cdot 10^{-6}$, что соответствует формальному магнитному моменту в $1{,}43\mu_B$, но χ не зависит от т-ры и напряженности поля; II и III обладают сравнительно небольшим диамагнетизмом, не зависящим от т-ры. М. П.

31707. Структура ферроцена. Сиболд, Саттон (Structure of ferrocene. Seibold E. A., Sutton L. E.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 10, 1967 (англ.)

Методом диффракции электронов исследовано строение ферроцена (I). Найдено, что длина связи Fe—C равна 2,03±0,02, C—C 1,43±0,03 и C—H 1,09 A. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с предложенной ранее (Wilkinson и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 2125) сандвичевой структурой I. Опытная кривая интенсивности лучше всего совпадает со средней из рассчитанных кривых для симметрии D_{5d} и D_{5h}. На основании этого и сделан вывод, что в газообразном состоянии (~400°) имеет место свободное вращение колец в I вокруг общей вертикальной оси. Эти результаты не противоречат ранее сделанным выводам о симметрии D_{5d} в кристаллич. состоянии (Eiland P. F., Pepinsky R., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 4971) и о наличии заторможенного вращения в р-ре I (РЖХим, 1954, 28459) и согласуются с результатами исследований электронной структуры I, указывающими на возможность свободного вращения. Небольшой барьер вращения может быть обусловлен взаимодействием групп H—H, H—C и C—C обоих циклопентадиенильных колец, а также сравнительно малым расстоянием между кольцами (3,25 A), при котором возможно непосредственное взаимодействие между ними. Полученное значение расстояния Fe—C точно

равно сумме значений ковалентных радиусов углерода и железа с координационным числом 12, а значение С—С соответствует кратности связи 1,29. М. П.

31708. Дибензолхром. О комплексах ароматических соединений с металлами. I. Фишер, Хафнер (Di-benzol-chrom. Über Aromatenkomplexe von Metallen. I. Fischer E. O., Hafner W.), Z. Naturforsch., 1955, **10b**, № 12, 665—668 (нем.)

Установлено, что при р-ции $CrCl_3$ с C_6H_6 в безводн. р-ре и последующем добавлении воды к реакционной смеси образуется р-р с характерным желтым окрашиванием, анализ которого указывает на наличие иона $[Cr(C_6H_6)_2]^+$ (**I**). Этот ион выпадает в виде рейнеката, тетрафенилбората пикрата и перхлората. Катион **I** может восстанавливаться в $Cr(C_6H_6)_2$ (**II**). Криоскопич. определение мол. веса указывает на мономерность **II** (206, выч. 208); **II** диамагнитен ($\chi_M^{291} = -150{,}7 \cdot 10^{-6}$; $\chi_M^{90} = -154{,}8 \cdot 10^{-6}$), а **I** парамагнитен ($\chi_M^{288} = +1293 \cdot 10^{-6}$; $\chi_M^{198} = +1840 \cdot 10^{-6}$; $\chi_M^{90} = +4125 \cdot 10^{-6}$), магнитный момент **I** равен 1,71 μ_B, что соответствует одному неспаренному электрону. Определение дипольного момента **II** в C_6H_6 привело к значению 0, что указывает на высокую симметрию. В ИК-спектре **II** обнаружены сильные полосы поглощения при 3,0 μ (вал. кол. С—Н), слабый дублет при 3,30—3,35 μ; в области вал. кол. С—С обнаружена широкая полоса поглощения при 6,10—6,20 μ и резкий максимум при 7,0 μ. На основании полученных данных предполагается, что молекула **II** имеет строение, аналогичное строению ферроцена, при этом атом хрома находится между расположенными в параллельных плоскостях бензольными кольцами, углы которых находятся точно друг над другом. Предполагается, что центральный атом Cr образует с тремя парами π-электронов каждого ароматич. кольца ковалентные координационные связи, приобретая конфигурацию криптона. М. П.

31709. Высота барьера внутреннего вращения в метилмеркаптане. Килб (Internal barrier height of methyl mercaptan. Kilb Ralph W.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 9, 1736—1737 (англ.)

Результаты ранее проведенных измерений вращательного перехода $0_{00} \rightarrow 1_{01}$ в шести изотопных молекулах CH_3SH (РЖХим, 1955, 48299) интерпретированы с помощью недавно разработанной теории (РЖХим, 1956, 12147). Теория объясняет отсутствие сателлитов линии $1 \rightarrow 2$ в $C^{12}H_3S^{32}H$. Наблюдаемые частоты линий приводят к следующим значениям параметров молекулы: $d_{CH} = 1{,}1039 \pm 0{,}0020$ A; $d_{SH} = 1{,}3291 \pm 0{,}0040$ A; $d_{SC} = 1{,}8177 \pm 0{,}0002$ A; угол между связью SC и осью симметрии CH_3 $27° 5' \pm 17'$; $\angle HCH = 110° 16' \pm 10'$; $\angle CSH = 100°16' \pm 10'$; высота барьера внутреннего вращения, определенная по расщеплению линий, равна $V_0 = 705 \pm 45$ *ккал / моль* (247 ± 15 *см*$^{-1}$). Т. Б.

31710. Структура и потенциальный барьер внутреннего вращения в метиловом спирте. Суэйлен (Structure and potential barrier to hindered rotation in methyl alcohol. Swalen Jerome D.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 9, 1739—1740 (англ.)

На основании результатов ранее проведенных измерений частот перехода $J = 0 \rightarrow 1$ в шести изотопных молекулах CH_3OH (РЖХим, 1956, 9068) рассчитаны с помощью недавно разработанной теории (РЖХим, 1956, 12147) параметры молекулы CH_3OH. Получено: $d_{OH} = 0{,}967$; A $d_{CO} = 1{,}428$ A; $d_{CH} = 1{,}098$ A; $\angle HCH = 199°6'$; $\angle COH = 107°16'$; расстояние атома O от оси симметрии группы CH_3 равно 0,10634 A. Высота барьера внутреннего вращения, определенная по расщеплению линий, равна 388 ± 20 *см*$^{-1}$ (111 ± 60 *ккал/моль*). Т. Б.

31711. Смещение инфракрасной полосы поглощения группы С=О ацетона в растворах. Чулановский В. М., Докл. АН СССР, 1955, **101**, № 3, 457—459

С целью выяснить, отличается ли водородная связь типа OH...OCR от OH...OH по прочности, исследовано влияние р=рителей на частоту С=О ацетона (I). При растворении I в $CHCl_3$, CCl_4, *н*-C_6H_{14} и CH_3OH наблюдается смещение полосы поглощения газообразного I. В случае р-ра в CH_3OH полоса имеет более сложный, чем в других р-рителях характер: наблюдается двойной максимум, что является, повидимому, результатом наложения двух кривых — одной, относящейся к ассоциации I — CH_3OH, и другой I—I. Величины смещения составляют (*см*$^{-1}$): в *н*-гексане 12,4; в CCl_4 18,5; жидкий I 21,5; в $CHCl_3$ 25,2; в CH_3OH 27,8. Автор высказывает предположение, что прочность связи OH ... OCR меньше, чем связи OH ... OH. О. У.

31712. Физико-химические исследования молекулярных соединений. V. Теплоты растворения 1,3,5-тринитробензола, нафталина и антрацена в бензоле. Теплоты растворения и теплоты образования молекулярных соединений 1,3,5-тринитробензола с бензолом, нафталином и антраценом. Судзуки, Секи (Physicochemical studi s of molecular compounds. V. Heats of solution of 1,3,5-trinitrobenzene, naphthalene and anthracene in benzene. Heats of solution and heats of formation of molecular compounds of 1,3,5-trinitrobenzene with benzene, napthalene and anthracene. Suzuki Keisuke, Seki Syûzô), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 6, 417—421 (англ.)

Для 1,3,5-тринитробензола (**I**), нафталина (**II**), антрацена (**III**) и их молекулярных соединений с **I** (МС) калориметрич. способом определены теплоты растворения в бензоле (**IV**), $\Delta H^{\infty}_{раств}$ (*ккал / моль*, первая цифра), из разностей $\Delta H^{\infty}_{раств}$ МС и суммы $\Delta H^{\infty}_{раств}$ кристаллич. компонентов найдены теплоты образования $\Delta H^{к}_{обр}$ (вторая цифра) МС из компонентов в их кристаллич. состоянии и теплоты образования МС из газообразных компонентов $\Delta H^{г}_{обр}$ (третья цифра): для **I** 2,601; —; —; **II** 4,205; —; —; **III** 5,812; —; —; МС **I** с **II** 7,926; —1,12; —40,7; МС **I** с **III** 8,754; —0,341; —46,9 и **I** с **IV** 12,74; —0,70; —34,9. Полная энергия взаимодействия между **I** и углеводородами увеличивается в ряду **IV** < **II** < **III**. Вычислены теплоты сольватации $\Delta H^{\infty}_{сольв} = \Delta H^{\infty}_{раств} = \Delta H^{\infty}_{субл}$ (первая цифра) и $\Delta H^{\infty}_{сольв} / v$, где v — молекулярный объем (вторая цифра): **I** —21,2; 0,168; **II** —11,6; 0,105; **III** —17,0; 0,119; **IV** —8,09; 0,112, значительные по величине и явно превышающие обычные энергии связи между компонентами в МС. Это указывает на то, что к энергиям связи в МС, полученных в р-рах, нужно относиться с большой осторожностью. Обсуждая природу взаимодействия между компонентами в МС, авторы приходят к заключению, что силы взаимодействия не исчерпываются индукционными, как это предполагает Бриглеб (Briegleb G., Z. Phys. Chem., 1934, **B 26**, 63), а, повидимому, имеет место межмолекулярный перенос заряда; однако для обсуждения силы взаимодействия с точки зрения последнего механизма нужны дополнительные данные. Сообщение IV см. РЖХим, 1955, 48319. В. К.

31713 Д. Спектры поглощения в ультрафиолете, дипольные моменты и строение молекул аминоацетофенонов и их NN-диметил- и N-ацетилпроизводных. Дорофеев В. В. Автореф. дисс. канд. хим. н., Харьковск. политехн. ин-т, Харьков, 1955

31714 Д. Спектральные исследования растворов солей хлористой сурьмы. **Дашковская Р. А.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Киевск. ун-т, Киев, 1955

31715 Д. Интенсивности колебательных спектров смешанных соединений галогенов. **Брукс** (Vibrational intensities of the mixed halogen compounds. Brocks Wendell V. F. Doct. diss., Univ. Minnesota, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 3, 342 (англ.)

См. также: Структура молекул: неорганич. 32231; органич. 32325; по рентген. данным 31722, 31725, 31726, 31728, 31733, 31735—31737, 31740, 31742, 31745—31747. Энергия связей 31902, 31905, 32056. Спектры 32218, 32378, 32517, 32541, 32576, 32579, 32587, 32591, 32592, 32603, 32605, 32611, 32621, 32636, 32641, 32642, 32652, 32704. Дипольные моменты и диэлектрич. св-ва 31817. Магнитные св-ва 31822, 31829. Реакционная способность 32346. Приборы для исслед. строения молекул 32855—32874.

КРИСТАЛЛЫ

31716. Кристаллография и прогресс в физике металлов. **Нисияма** (結晶學的觀點と物理冶金學の進歩・西山善次), 日本金屬學會誌、 Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan. Inst. Metals, 1955, **19**, № 8, M-1—M-11 (япон.; рез. англ.)

31717. Действие излучения на физические свойства и структуру твердого тела. **Захаров А. И.**, Успехи физ. наук, 1955, **57**, № 4, 525—576

Обзор. Библ. 91 назв. В. Г.

31718. Применение эффекта комбинационного рассеяния к изучению структуры кристаллов. **Матьё** (Applications de l'effet Raman à l'étude de la structure des cristaux. Mathieu J. P.), Ind. chim. belge, 1953, **18**, № 3, 219—224 (франц.)

Доклад на конференции Льежского отделения Бельгийского хим. о-ва в октябре 1952 г. Э. Г.

31719. Определение ориентировки неограненного кристалла по одной лауэграмме методом развития зон. **Комков А. И., Франк-Каменецкий В. А.**, Уч. зап. Ленингр. ун-та, № 178, серия геол. наук, 1954, № 4, 255—262

Предложен метод рентгенографич. определения ориентировки, сингонии и геометрич. характеристики (отношение кристаллографич. осей, углы между ними) монокристалла, пользуясь одной лауэграммой, снятой на плоскую пленку. В. Ф.-К.

31720. Об определении ориентации кристаллов методом обратной съемки по Лауэ. **Ватанабэ** (背面反射ラウエ法による方位決定に就いての一注意. 渡邊慈朗), 應用物理, Оё буцури, J. Appl. Phys. Japan, 1955, **24**, № 7, 292—295 (япон.; рез. англ.)

Описана методика точного определения ориентации кристаллов по лауэграммам, снятым по методу обратной съемки. Метод проиллюстрирован на следующих примерах: монокристаллич. стержни куб. Fe, гексагон. Zn, тригон. Bi и тетрагон. Sn. Ориентация кристалла определяется вычислением наклона оси образца от кристаллич. плоскости (или оси зоны), дающей яркое пятно (или ряд пятен) на лауэграммах. Показано, что определение ориентации может быть сделано с точностью $\pm 0,3°$ с использованием сравнительно простой рентгеновской камеры. В. Г.

31721. Замечания к определению размеров кристаллитов по методу Брилля и Пельцера. **Шаи, Сабо** (Einige Bemerkungen zu einer von Brill und Pelzer vorgeschlagenen Methode zur Bestimmung von Kristallit-Dimensionen. Schay G., Szabó P.), Acta phys. Acad. sci. hung., 1955, **5**, № 2, 199—214 (нем.; рез. русс.)

Теоретически анализируются методич. и случайные ошибки, возникающие при практич. применении метода определения размеров кристаллитов по ширине рентгеновских линий от пустотелого цилиндрич. образца с тонкой стенкой (Brill R., Pelzer H., Z. Kristallogr., 1929, **72**, 398). Ошибки происходят от конечной толщины стенки цилиндра, от дублетного характера излучения, от неточности определения радиуса цилиндра и расстояния между двумя максимумами, из которых состоит каждая линия. Показано, что элиминация некоторых ошибок почти невозможна, и поэтому для практич. целей применение метода пустотелого цилиндра не рекомендуется. Н. Ш.

31722. Структура $FeAl_3$. I. II. **Блэк** (The structure of $FeAl_3$. I. II. Black P. J.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 1, 43—48, № 3, 175—182 (англ.)

Сообщение I. Кристаллы $FeAl_3$, полученные из сплава, закаленного от 600°, содержали 38,5—39 вес. % Fe (более точная ф-ла Fe_4Al_{13}). Кристаллы относятся к моноклинному классу, но все они двойники и псевдоромбичны. Выделить монокристаллы не удалось. Рентгенографич. исследование проводилось методами Лауэ, колебания, Вейссенберга (излучение Mo-$K\alpha$). Структура определена построением проекций и сечений межатомных векторов и уточнена построением проекций электронной плотности для примитивной триклинной ячейки ($\vec{A}=\vec{a}$, $\vec{C}=\vec{c}$, $\vec{B}=\vec{a}-\vec{b}$), что позволило получить хорошее разрешение максимумов. Применялись также разностные синтезы ($F_o - F_c$). Детально обсуждается методика и оценивается точность определения атомной структуры: $\sigma(x_r)$ для Fe 0,002 (0,006); Al 0,005 (0,013) A (цифры в скобках получены по методу Буса — Бриттена, вне скобок — по методу Буса). Параметры решетки: a 15,489; b 8,0831, c 12,476, ρ3,77, $n=100$ атомов, ф. гр. $C\ 2/m$. Приведен список координат атомов.

Сообщение II. Дан анализ структуры. Большинство межатомных расстояний находится в пределах: 2,4—2,8 (Fe—Al); 2,60—2,75; 2,83—2,95 A (Al—Al). Наиболее короткое расстояние Fe—Al 2,26 и Al—Al 2,45 A. Атомы $Fe_{(1)}$ — $Fe_{(4)}$ окружены атомами по типу плотнейшей упаковки, хотя число соседей равно 10, атом $Fe_{(5)}$ окружен 9 атомами. По типу окружения атомы Al делятся на 4 группы. В пределах каждой из них координация сходна, хотя координационные многогранники и не могут быть выведены друг из друга симметрич. преобразованиями. Атом Al стремится окружить себя 10 атомами (наиболее часто 7 Al и 3 Fe). При уменьшении числа атомов Fe в координационном полиэдре Al среднее расстояние между центральным атомом и остальными атомами возрастает. Приводится полный список межатомных расстояний. Структура построена из гофрированных и плоских слоев. Плоский слой состоит из плотноупакованных участков (непрерывные цепи вдоль оси c с более изолированными участками между ними) и из десятиугольников (или пятиугольников) с атомами Al в центрах. Атомы Fe стремятся окружить себя 9—10 Al. Плоские слои размещаются таким образом, чтобы в дополнение к 5 атомам Al, окружающим Fe в гофрированном слое, добавить недостающие атомы Al, что определяет ориентацию треугольников плоских слоев, лежащих над и под этими атомами Fe. Рассматриваются родственные фазы. Обсуждаются вопросы, касающиеся двойникования, зон Бриллюэна и распределения электронной плотности. Анализируется характер хим. связи между атомами с помощью соотношений Паулинга

38

(J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 542; Proc. Roy. Soc., 1949, **A196**, 343). Н. С.

31723. К кристаллохимии В-металлов. III. Кристаллическая структура GaSe и InTe. Шуберт, Дёрре, Клуге (Zur Kristallchemie der B-Metalle. III. Kristallstruktur von GaSe und InTe. Schubert Konrad, Dörre Erhard, Kluge Manfred), Z. Metallkunde, 1955, **46**, № 3, 216—224 (нем.)

В системе Ga — Se получены 2 фазы приблизительного состава GaSe, которые разделены двухфазной областью. При ~48 ат. % Se образуется гексагональная (I), при 52—53,5 ромбоэдрич. (II) фаза. Рентгенографич. исследование проведено методом колебания, структура определена методом проб. I a 3,73$_5$; c 15,88$_7$ kX; ф. гр. $P\bar{6}$, $Ga_{(1)}$ в 2(g) 00z, z 0,07$_5$; $Ga_{(2)}$ в 2 (i) $^2/_3\,^1/_3\,z$, z 0,57$_5$; $Se_{(1)}$ в 2 (i), z 0,15$_0$, $Se_{(2)}$ в 2 (l) $^1/_3\,^2/_3\,z$, z 0,65$_0$; структура слоистая с чередованием слоев Ga — — Se — Se — Ga — Ga; атомы Ga образуют пары; a 3,73$_9$, c 23,86$_2$ kX, ф. гр. $R3m$, $Ga_{(1)}$ в 3 (a) xxx, x + 0,05$_0$, $Ga_{(2)}$ в 3 (a) x — 0,05$_0$; $Se_{(1)}$ в 3 (a) x 0,77, $Se_{(2)}$ в 3 (a) x 0,57. В кристаллах возможно чередование слоев гексагональной и ромбоэдрич. структуры в направлении [001] гексагональной ячейки. InTe относится к типу TlSe, a 8,42$_0$, c 7,12$_5$ kX, x_{Te} 0,18$_0$. Структуры обсуждены с точки зрения корреляции положений валентных электронов. По структуре и положению электронов I хорошо укладывается в ряд между Ge и As. Электроны в InTe образуют слегка искаженную структуру типа $B1$. Часть II см. РЖХим, 1955, 36718. Н. С.

31724. О сомнительности существования второй фазы Na_4Pb ($Na_{31}Pb_8$). Шумейкер, Уэстон, Ратлев (On the dubious existence of a second Na_4Pb phase ($Na_{31}Pb_8$). Shoemaker D. P., Weston Norman E., Rathlev J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 16, 4226—4228 (англ.)

В сплавах с содержанием 79,59—80,33 ат.% Na была найдена только одна куб. объемноцентрированная фаза состава $Na_{15}Pb_4$ в соответствии с ранее опубликованными данными (Zintl E., Harder A., Z. phis. Chem., 1936, **B34**, 238). Куб. гранецентрированная фаза примерно такого же состава ($Na_{31}Pb_8$) (Stillwell C. W., Robinson W. K., J. Amer. Chem. Soc., 1933, **55**, 127) не была найдена. Попытка обработать данные вторых авторов для подтверждения полученной ими структуры также потерпела неудачу. Н. С.

31725. Кристаллическая структура Mo_5Si_3 и W_5Si_3. Аронссон (The crystal structure of Mo_5Si_3 and W_5Si_3. Aronsson Bertil), Acta chem. Scand., 1955, **9**, № 7, 1107—1110 (англ.)

Детальное исследование проведено на монокристалле W_5Si_3. Монокристаллы W_5Si_3 были получены в результате спекания W и Si в углеродной трубчатой печи с последующим сплавлением в дуговой печи в атмосфере Ar. Рентгенографич. исследование проведено методом порошка в камере типа Гинье (излучение Cu-K_α) и методом рентгенгониометра (излучение Mo-K_α). Определение структуры проведено построением сечений Паттерсона (xy0) и ($xy\,^1/_4$) и проекции электронной плотности ρ (xy); на последней выявлен максимум, соответствующий Si. Введены эмпирич. поправки на абсорбцию и тепловое движение атомов. Параметры решетки: a 9,62, c 4,90 (Mo_5Si_3), a 9,64$_5$, c 4,97 A (W_5Si_3); ф. гр. $I4mcm$, $n = 4$. Координаты атомов: $W_{(1)}$ в 16(k) xy0; x 0,074; y 0,223; $W_{(2)}$ в 4(b) 0 $^1/_2$ $^1/_4$; $Si_{(1)}$ в 8(h) x, $^1/_2 + x$, 0; x 0,17; y 0,67; $Si_{(2)}$ в 4(a) 00$^1/_4$. Межатомные расстояния (в A): $W_{(1)}$ — 9W 2,77; 2,86 (2); 3,20 (2); 3,21 (2); 3,03 (2); $W_{(1)}$ — 6Si 2,5; 2,6 (3); 2,8 (2); $W_{(2)}$ — 10W 2,48 (2); 3,03 (8); $W_{(2)}$ — 4Si 2,6 (4); $Si_{(1)}$ — 10W 2,5 (2); 2,6 (4); 2,8 (4); $Si_{(1)}$ — 2Si 3,2 (2); $Si_{(2)}$ — 8W 2,58 (8); $Si_{(2)}$ — 2Si 2,48 (2). Структура характеризуется прямыми цепями атомов металла с короткими межатомными расстояниями и цепями Si — Si (2,48), параллельными оси c; последнее, возможно, является причиной кристаллизации W_5Si_3 в этом типе, а не в типе $D8_8$. Сходство структур W_5Si_3 и $D8_8$ выражается в одинаковом координационном числе металлич. атомов. Разница энергии структур W_5Si_3 и $D8_8$, повидимому, мала. Никакого сходства между W_5Si_3 и Fe_3P не найдено. Н. С.

31726. Строение силицидов M_5Si_3. Парте, Лукс, Новотный (Der Aufbau der Silizide M_5Si_3. Parthé E., Lux B., Nowotny H.), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 5, 859—867 (нем.)

Структуры недавно обнаруженных модификаций Ta_5Si_3 и Nb_5Si_3 (РЖХим, 1956, 3224) исследованы методом порошка и монокристалла (излучение Cr-K_α). Определение структуры проведено методом проб в предположении сходства со структурой Cr_5B_3 (РЖХим, 1953, 4302). Nb_5Si_3 a 6,55$_7$, c 11,86$_0$ kX; Ta_5Si_3 a 6,50$_3$, c 11,84$_9$ kX, ф. гр. $I4mcm$, $n = 4$; M в 4(c) 000 и 16 (l) x, $^1/_2 + x$, z; x 0,166, z 0,15; Si в 4 (a) 00$^1/_4$ и 8(h) x, $^1/_2 + x$. 0; x 0,375 (вместо значения 0,125, указанного для структуры Cr_5B_3). Автор предлагает называть найденный им структурный тип $T2$, а найденный ранее (см. пред. реф.) $T1$. Обе тетрагональные фазы $T1$ и $T2$ являются, повидимому, низкотемпературной и высокотемпературной модификациями. α-Nb_5Si и β-Nb_5Si отнесены к типам $T2$ и $D8_8$. Структурные типы $T1$, $T2$ и $D8_8$ характеризуются наличием архимедовых антипризм (томсоновские кубы). Тип $T2$ является переходным между $Ta_2Si(CuAl_2)$ и гипотетическим TaSi (тип CrB), а тип $D8_8$ — между Ta_2Si и гипотетическим TaSi (тип NiAs). Проводится подробное сопоставление различных структурных типов силицидов, содержащих антипризмы из атомов M. Кратчайшие расстояния Ta — Ta 2,82, Ta — Si 2,58 и Si — Si 2,31 kX. Н. С.

31727. Структура кристаллов. Часть I. NaCl, KCl и MgO. Часть II (NH_4Cl_3, $NaClO_3$ и квасцы). Падманабхан (Studies on the texture of crystals. Part I. NaCl, KCl and MgO. Part II (NH_4Cl, $NaClO_3$ and Alum). Padmanabhan V. M.), J. Indian Inst. Sci., 1954, **A36**, № 2, 104—110; **A37**, № 1, 23—26 (англ.)

Часть I. Рентгенографически исследована микроструктура кристаллов NaCl, KCl и MgO методом внутреннего отражения. Образец NaCl найден идеально мозаичным и показывает в соответствии с теорией увеличение интенсивности внутреннего отражения с увеличением толщины. Выращенный из расплава кристалл MgO оказался почти совершенным, в то время как KCl — мозаичным, В. Г.

Часть II. Исследована микроструктура кристаллов NH_4Cl и $NaClO_3$ и квасцов методом внутреннего отражения. Кристаллы выращивались из водн. р-ров путем медленного выпаривания. Отражения от клиновидного кристалла фотометрировались. С помощью марок стандартного почернения строились кривые интенсивности в зависимости от толщины образца в данном месте. Для того чтобы получить мозаичный кристалл, выращенные кристаллы обрабатывались жидким воздухом. Для необработанных жидким воздухом кристаллов квасцов эксперим. точки хорошо ложатся на теоретич. кривую, монотонно убывающую с увеличением толщины, что указывает на совершенство кристаллов. Эксперим. точки для квасцов, подвергнутых действию низкой т-ры, образуют кривую, имеющую максимум того же характера, что и теоретич. кривая для мозаичных кристаллов, но не все точки ло-

жатся на кривую. Отсюда следует, что кристалл не вполне мозаичен. Для кристалла NH_4Cl, мозаичного до обработки, после низкотемпературной обработки опытные данные совпали с теоретич. кривой для мозаичного кристалла. Эксперим. точки для необработанного жидким воздухом кристалла $NaClO_3$ хорошо ложатся на кривую для совершенного кристалла. После обработки не было обнаружено никаких изменений на рентгенограммах, кроме незначительного увеличения интенсивности. Д. Х.

31728. Структурный тип MoO_2. Магнели, Андерсон (On the MoO_2 structure type. Magnéli Arne, Andersson Georg), Acta chem. Scand., 1955, **9**, № 8, 1378—1381 (англ.)

Обсуждаются определенные ранее структуры, относящиеся к структурному типу MoO_2: MoO_2, WO_2 (Arkiv kemi, Mineral. Geol., 1946, **A24**, № 2), VO_2 (РЖХим, 1955, 33905), ReO_2 и TcO_2 (Zachariasen W. H., A. C. A. Program and Abstracts of Winter Meeting, 1951, F-4). Структура VO_2 рассматривается как идеализированная структура этого типа, являющаяся в то же время деформированной структурой рутила, в которой октаэдры MO_6 искажены с образованием дублетов М—М из соседних октаэдров. Возможной причиной искажения кристаллич. решетки, по предположению Паулинга (Pauling L., Chem. Engng. News, 1947, **25**, 2970), является образование дополнительной связи между атомами металла за счет наличия лишних (сверх четырех в атоме Ti) валентных электронов. Обнаружена зависимость укорочения расстояний М—М (за счет дополнительной связи) и увеличения расстояния О—О (общая грань двух октаэдров; за счет расталкивания атомами М) от числа валентных электронов атомов М: Ti (4 эл.) 2,959 (М—М) и 2,52 (О—О) А, V (4+1 эл.) 2,65 и 2,62, Mo (4+2) 2,50 и 3,1, W (4+2) 2,49 (М—М), Tc (4+3) 2,48, Re (4+3) 2,49 А. Р. О.

31729. Фториды меди. Часть I. Рентгенографическое и электронномикроскопическое исследование. Крабтри, Лиз, Литл (The copper fluorides. Part I. X-ray and electron microscope examination. Crabtree J. M., Lees C. S., Little K.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1955, **1**, № 3, 213—217 (англ.)

Рентгенографически с целью идентификации исследовались кристаллы фторидов Cu. Идентификация производилась по данным ранее опубликованной работы (РЖХим, 1955, 18569). $CuF_2 \cdot 2H_2O$ (I) получалась путем растворения $CuO \cdot H_2O$ в HF. При пребывании на воздухе в течение нескольких дней I превращалась сначала в промежуточное зелено-голубое соединение, а затем в зеленый устойчивый $Cu(OH)F \cdot CuF_2$ (II). При воздействии HF на Cu или F_2 на I при 500° получается белый безводный CuF_2 (III), который на воздухе также переходит в II. Попытки получить Cu_2F_2 оказались безуспешными. Электронографич. исследование пленки, образующейся при воздействии F_2 на Cu при 100—500°, показало, что вначале пленка имеет структуру III, которая на воздухе быстро переходит в II. В результате нагрева пленки II в вакууме (10^{-4} *мм*) в течение 2 час. при 300° обнаружено под электронным микроскопом появление на поверхности ее кристалликов Cu. С. Я.

31730. Параметры решетки сульфида кадмия. Смит (Lattice dimensions of cadmium sulphide. Smith F. G.), Amer. Mineralogist., 1955, **40**, № 7-8, 696—697 (англ.)

Осажденный CdS высушивался, смешивался с различными флюсами (Na_2S_x, KCl, NaCl, LiCl) и прокаливался несколько часов; кристаллич. продукт измельчался и промывался до отсутствия щелочи. Рентгеновское исследование (λ Cu) проведено ионизационным методом. После прокаливания при 550—950° получены следующие данные: *a* 4,1348±0,0015, *c* 6,7490 ±0,0010 А, *c*/(*an*) 0,8161±0,0002 (*n*=2). Полученные данные для *c*/(*an*) близки к теоретич. значению (0,8165) для структурного типа вюрцита при идеальной тетраэдрич. координации. Л. К.

31731. Относительно кристаллической структуры двуокиси ниобия. Магнели, Андерссон, Сундквист (Note on the crystal structure of niobium dioxide. Magnéli Arne, Andersson Georg, Sundkvist Gustav), Acta chem. Scand., 1955, **9**, № 8, 1402 (англ.)

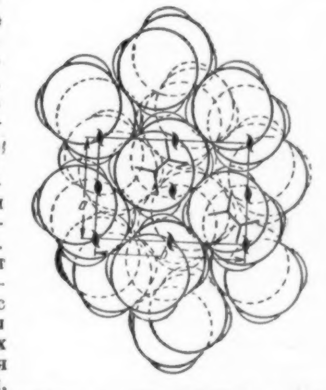
NbO_2 получали двумя путями: 1) прокаливанием смеси Nb и Nb_2O_5 в запаянной и откачанной кварцевой ампуле при 1250° в течение 8 дней, 2) восстановлением Nb_2O_5 с помощью H_2 при ≈ 1120°. Рентгенограммы порошков, полученных обоими методами (фокусирующая камера диам. 80 *мм*; λCu-K_α), оказались идентичными и соответствующими ранее опубликованным данным (Brauer G., Z. anorgan. und algem. Chem., 1941, **248**, 1). Установлено, что структура NbO_2 может быть получена искажением структуры рутила, однако это искажение не аналогично тому, которое приводит к структурному типу MoO_2. Параметры решетки NbO_2: $a=2\sqrt{2}a_r=13{,}71$, $c=2c_r=2{,}985$ А (a_r 4,846, c_r 2,993 А — параметры рутила); $n=32$, ρ 5,98, $\rho_{рент}$ 5,90. Р. О.

31732. Кристаллические структуры P_4Si_{10} и P_4S_7. Вос, Вибенга (The crystal structures of P_4S_{10} and P_4S_7. Vos Aafje, Wiebenga E. H.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 4, 217—223 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 31086.

31733. Кристаллическая структура нормальных парафиновых углеводородов. Смит (The crystal structure of the normal paraffin hydrocarbons. Smith A. E.), J. Chem. Phys., 1953, **21**, № 12, 2229—2231 (англ.)

Получены *н*-алифатич. углеводороды, начиная с *н*-$C_{18}H_{38}$ до *н*-$C_{30}H_{62}$. Чистота препаратов превышает 99,5%; исключение составляет *н*-$C_{27}H_{56}$ (99,0%). Углеводороды с нечетным числом атомов С были получены в виде монокристаллов и подвергнуты рентгенографич. исследованию. Детальный анализ структуры проводился только для $C_{23}H_{48}$. Координаты атомов в этом случае определялись по проекциям электронной плотности ρ(010) и ρ(100). Все углеводороды от *н*-$C_{21}H_{44}$ до *н*-$C_{29}H_{60}$ — ромбич. кристаллы с ф. гр. *Pbcm*. Периоды *a* и *b* в пределах ошибок опыта для всех в-в одинаковы, изменяется лишь период *c*, совпадающий с направлением алифатич. цепи. Период вдоль цепи (т. е. расстояние между двумя атомами С через один), определенный по проекции ρ (010), 2,55₁ А (расчет по параметру *c* дает 2,54₉ А). Упаковка молекул *н*-$C_{23}H_{48}$ показана на рис. Параметры решетки: *н*-$C_{23}H_{48}$ *a* 4,970, *b* 7,478, *c* 62,31 А; $x=0{,}250$, $y=0{,}082$, $z=1{,}275$; угол наклона плоскости молекулы к оси *a* 48 ± 5°; *н*-$C_{21}H_{44}$ *c* 57,30, *н*-$C_{25}H_{52}$ *c* 67,41, *н*-$C_{27}H_{56}$ *c* 72,59, *н*-$C_{29}H_{60}$ *c* 77,70 А. По литературным данным (Müller A., Lons-



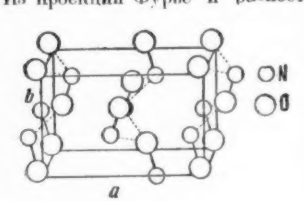
dale K., Acta crystallogr., 1948, 1, 129; Mazee W. M., Recueil trav. chim., 1948, 67, 197) для $н\text{-}C_{18}H_{28}$ и $н\text{-}C_{24}H_{50}$ существует устойчивая при комнатной т-ре триклинная модификация. Были получены монокристаллы углеводородов с четным числом атомов C от $н\text{-}C_{18}H_{38}$ до $н\text{-}C_{30}H_{62}$; $н\text{-}C_{20}H_{42}$ и $н\text{-}C_{22}H_{46}$ триклинные кристаллы. Для $н\text{-}C_{26}H_{54}$ получены как триклинная, так и моноклинная модификации. $н\text{-}C_{28}H_{58}$ и $н\text{-}C_{30}H_{62}$ при комнатной т-ре дают устойчивые моноклинные модификации (ф. гр. $P2_1/a$). Незначительные загрязнения соседними гомологами превращают триклинные и моноклинные модификации четных алифатич. углеводородов в ромбические. Т. Х.

31734. Рентгенографическое исследование системы монокарбид урана — дикарбид урана — карбид бериллия. Бердик, Паркер, Рот, Мак Ганди (An X-ray study of the system uranium monocarbide-uranium dicarbide-beryllium carbide. Burdick M. D., Parker H. S., Roth R. S., McGandy E. L.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1955, 54, № 4, 217—229 (англ.)

Сплавы подвергались термообработке в атмосфере аргона при 1700 и 1900°, анализировались химически и рентгенографически. Установлены концентрационные границы растворимости Be_2C в UC: при 1700° 20 мол.% и при 1900° 40 мол. %. Твердые р-ры Be_2C в UC имеют бо́льшие параметры решетки, чем каждый из компонентов; атомы Be частично замещают атомы C в структуре UC. Установлено отсутствие растворимости UC и UC_2 в полуторном карбиде U_2C_3. Рентгенографич. метод не позволяет сделать определенного заключения о взаимодействии между Be_2C и UC_2. Н. Д.

31735. Кристаллическая структура гидроксиламина. Мейерс, Липском (The crystal structure of hydroxylamine. Meyers Edward A., Lipscomb William N.), Acta crystallogr., 1955, 8, № 9, 583—587 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование NH_2OH (т. пл. 33°) с применением метода низкотемпературной съемки (прецессионная камера, излучение Mo-K_α, т-ра —60°). Параметры решетки: a 7,29₂, b 4,39₂, c 4,87₅ A, $\rho_{изм}$ 1,35, $\rho_{рент}$ 1,40, $n = 4$, ф. гр. $P\,2_12_12_1$. Из проекций Фурье и разностных синтезов найдены координаты атомов: O x 0,060, y —0,062, z —0,023; N 0,121, 0,244, 0,063; $\Delta = 0{,}17$ (с учетом атомов H 0,14). Локализовать атомы H при помощи разностных синтезов не удалось. Расстояние N — O в молекуле 1,47₆ ± 0,03 A.



Кратчайшие межмолекулярные расстояния N...O 2,74; 3,07; 3,11 и 3,18 A. Наиболее вероятная длина двух водородных связей 2,74 и 3,07 A, что делает структуру NH_2OH весьма сходной со структурами H_2O_2 и N_2H_4, в которых водородные связи соединяют оба конца молекулы в цепи, простирающиеся почти вдоль главных кристаллографич. осей. Один атом H молекулы не включен в систему водородных связей. На основании предложенных автором моделей молекула NH_2OH должна иметь почти *транс*-конфигурацию с симметрией C_s. Г. Г.

31736. Кристаллическая структура ди-n-толилселенида. Блэкмор, Эйбрахамс (The crystal structure of di-p-tolyl selenide. Blackmore W. R., Abrahams S. C.), Acta crystallogr., 1955, 8, № 6, 323—328 (англ.)

Соединение $(n\text{-}CH_3C_6H_4)_2Se$ образует ромбич. кристаллы: a 25,12, b 7,99, c 5,88 A, $n=4$, ρ 1,45, $\rho_{рент}$ 1,47, ф. гр. $P\,2_12_12_1$. Для определения знаков F_{h0l} и F_{hk0} использованы координаты атомов изоморфной структуры $(n\text{=}CH_3C_6H_4)_2Te$ (РЖХим, 1956, 6194). Координаты атомов определены по проекциям $\rho\,(x0y)$ и $\rho\,(xy0)$. Окончательное уточнение структуры произведено методом наименьших квадратов. Для атомов Se x 0,1360; y 0,2328; z 0,1381. Межатомные расстояния и валентные углы: Se — C 1,92 и 1, 93 A (равно сумме ковалентных ординарных связей), $<$ CSeC 106,2°; нормали двух ароматич. колец образуют друг с другом 55°. Наименьшее межмолекулярное расстояние 3,5 A (связи ван-дер-ваальсовы). Ошибка в определении среднего расстояния Se—C и угла C—Se—C 0,03 A и 2°. С. К.

31737. Кристаллическая структура ди-n-толилсульфида. Блэкмор, Эйбрахамс (The crystal structure of di-p-tolyl sulfide. Blackmore W. R., Abrahams S. C.), Acta crystallogr., 1955, 8, № 6, 329—335 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование ди-n-толилсульфида $(n\text{-}CH_3C_6H_4)_2S$ (I), кристаллизующегося из водно-спиртового р-ра. Получены бесцветные робмич. кристаллы, которые вследствие летучести во время съемок заключались в тонкостенные стеклянные капилляры. Параметры решетки: a 25,07, b 7,92, c 5,81, A, $\rho_{изм}$ 1,22, $\rho_{рент}$ 1,227, $n=4$, ф. гр. $P\,2_12_12_1$. Исследуемые кристаллы изоморфны кристаллам $(n\text{-}CH_3C_6H_4)_2Te$ и $(n\text{-}CH_3C_6H_4)_2Se$ (РЖХим, 1956, 6194; см. пред. реф.). Координаты атомов, полученные при исследовании этих соединений, использованы в синтезе Фурье для I и уточнены методом последовательных приближений. Расстояние S — C в молекуле I равно 1,75 ± 0,03 A, угол C — S — C равен 109°. В ряду ди-n-толил S, Se, Te величина этого угла уменьшается с увеличением атомного веса элемента VI группы (109°, 106°, 101° соответственно). Расстояние между орто-углеродными атомами фенильных колец равно 3,19 A. При этом между ними действуют значительные силы отталкивания. Наибольшее расстояние, возможное между этими атомами при сохранении той же величины угла C — S — C, составляет 3,99 A, когда плоскости колец перпендикулярны плоскости CSC. Наличие близкого контакта показывает, что кольца не имеют свободного вращения относительно связей C — S, и, следовательно, эти связи обладают частично двоесвязным характером. Образование атомом S кратных связей было обнаружено ранее при исследовании УФ-спектров поглощения в процессах полимеризации метилвинилсульфида (Price C. C., Zomlefer J., J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 14) и объяснялось возможностью распространения валентных уровней атома S на d-орбиты (Longuet-Higgins H. C., Trans. Faraday Soc., 1949, 45, 173). Е. Ш.

31738. Влияние температуры на системы водородных связей в кристаллах. Галлагер, Уббелоде, Вудуорд (Effects of temperature on some hydrogen-bond networks in crystals. Gallagher K., Ubbelohde A. R., Woodward I d a), Acta crystallogr., 1955, 8, № 9, 561—566 (англ.)

Рентгенографически изучены структурные изменения в кристаллах к-т $(\equiv CCOOH)_2 \cdot 2H_2O$ и $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ с изменением т-ры. Для исследования использован несколько измененный микротермостат, описанный ранее (Ubbelohde A. R., Woodward I., Proc. Roy. Soc., 1946, A185, 448). Т-ра воздушного потока, обдувающего кристалл, поддерживалась в пределах от +100 до —40°. Для определения направлений осей эллипсоида расширения и их величин в случае $C_4H_2O_4 \cdot 2H_2O$ были использованы рефлексы $40\overline{10}$, $80\overline{9}$, $140\overline{3}$, 1006, 046 (в

интервале т-р 6—35° для α-формы $C_4H_2O_4 \cdot 2H_2O$). По этим данным построены сечения эллипсоида расширения в плоскостях (010) и (201). Значения коэфф. расширения $\alpha_{jj} = (\Delta d / d) \cdot 10^5$ *град*$^{-1}$ равны: $\alpha_{11} + 3{,}06 \pm 0{,}30$ (6 — 35°), $\alpha_{22} + 25{,}7 \pm 2{,}1$ (5,4—18,7°) и $+25{,}0 \pm 1{,}8$ (18,7 — + 31,6°), $\alpha_{33} + 0{,}73 \pm 0{,}26$ (6 — 35°). Угол между α_{11} и нормалью к плоскости (100) $\psi = 96°49' \pm 6°$. Для $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ соответствующие измерения были проведены на рефлексах $53\bar{5}$ и $14\bar{1}$. Значения α_{11} и α_{33} получены ранее (Robertson J. M., Ubbelohde A. R., Proc. Roy. Soc., 1939, **A170**, 241) и равны + 5,5 и 0,00 соответственно $\psi = 110°30'$. Значение α_{22} получено в настоящей работе и равно + 15,4. Кристаллы исследуемых к-т обладают аналогичной системой водородных связей. Коэфф. расширения в обоих случаях также очень близки. Направления максим. коэфф. расширения в плоскости (010) α_{11} и максим. изотопного эффекта (измерено только для $C_4H_2O_4 \cdot 2H_2O$; РЖХим, 1955, 15817) близки к направлению наиболее коротких водородных связей (2,56 — 2,49 А). α_{33} направлен по линии наибольших водородных связей (2,82 — 2,88 А). Для обеих структур α_{22} направлен по оси спирали из водородных связей, соединяющих молекулы вдоль оси *b*. Попутно были исследованы для $C_4H_2O_4 \cdot 2H_2O$ фазовые переходы $\alpha \rightleftarrows \beta$ и $\beta \to \gamma$. При + 3° α-форма обратимо переходит в β-модификацию с неизмененной ориентацией кристаллографич. осей. При проведении этого термич. цикла для некоторых кристаллов наблюдается гистерезис в пределах 8—14°. При охлаждении кристаллов ниже —40° они превращаются в белый порошок γ-формы. Измерения диэлектрич. постоянной в интервале т-р от —60° до +40° показали отсутствие ферроэлектрич. эффекта. Е. Ш.

31739. Рентгеновская кристаллография *н*-алифатических амидов. Тернер, Лингафелтер (The X-ray crystallography of the *n*-aliphatic amides. Turner J. D., Lingafelter E. C.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 9, 549—550 (англ.)

Определены параметры решетки и федоровские группы для монокристаллов 13 амидов *н*-алифатич. к-т от пропанамида до гексадеканамида. Исследованные амиды имеют аналогичные структуры. Все они обладают моноклинной симметрией, близкими значениями параметров *a*, *b*, β и закономерно увеличивающейся величиной оси *c*. Исключение составляет нонанамид, у которого *c* приблизительно вдвое больше ожидаемой величины, ф. гр. *Aa* или *A*2/*a*, $n = 8$. Для других членов ряда ф. гр. $P2_1/a$, $n=4$. Распределение интенсивностей на рентгенограммах также подтверждает аналогию структур. На основании изменения d_{001} с длиной цепи молекулы и принимая расстояние С — С в направлении цепи равным 2,54А, был найден средний угол φ между направлением цепи и направлением c^*, равным для нечетных членов ряда ~43° и для четных ~46°. Плотность упаковки цепей в элементарной ячейке можно характеризовать площадью поперечного сечения цепи, вычисленной по ф-ле $\sigma = 1/2\, ab \cos\varphi$. Эта величина для четных членов близка к 19А², для нечетных к 20А² (для бутанамида и пентанамида она несколько выше). Повидимому, это находится в соответствии с тем, что эти амиды имеют несколько более высокие точки плавления. Е. Ш.

31740. Кристаллическая структура $CaHPO_4$. Мак-Леннан, Биверс (The crystal structure of dicalcium phosphate, $CaHPO_4$. MacLennan G., Beevers C. A.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 9, 579—583 (англ.)

При рентгенографич. исследовании структуры $CaHPO_4$ применялись методы качания и Вейссенберга (λ Cu-K_α). Параметры триклинной решетки: *a* 6,90, *b* 6,65, *c* 7,00А, α 96°,21′, β 103°54′, γ 88°44′, $\rho_{рент}$ 2,92, $n=4$, ф. гр. $P\bar{1}$. Координаты атомов найдены анализом трехмерной функции Паттерсона и уточнены по проекциям Фурье. Фактор погрешности $R=0{,}20$. Стандартные отклонения длин связей Ca — O 0,039; P — O 0,040; O — O 0,055; O — O 0,078А (если атомы связаны центром симметрии). Структура $CaHPO_4$ содержит отдельные тетраэдры PO_4^{3-} и ионы Ca^{2+}. Средняя длина связи P — O 1,54; Ca — O 2,46; O — O в группе PO_4^{3-} 2,51А. Позиции атомов H не определены; повидимому, они расположены между атомами O соседних групп PO_4^{3-}. Структуры апатита и $CaHPO_4$ совершенно различны, и авторы считают маловероятным существование твердых р-ров между гидроксиапатитом и $CaHPO_4$. Л. К.

31741. Структура и оптические свойства жадеита. Раман, Джаяраман (The structure and optical behaviour of jadeite. Raman C. V., Jayaraman A.), Proc. Indian Acad. Sci., 1955, **A41**, № 4, 117—120 (англ.)

Рентгенографически (λMo) изучены наиболее тонкозернистые разности жадеита $NaAl(SiO_3)_2$, которые в отличие от непрозрачных более грубозернистых образцов того же минерала обладают полупрозрачностью. Приводятся текстур-рентгенограммы, снятые с трех образцов жадеита разной прозрачности, которые указывают на то, что с уменьшением прозрачности жадеита увеличиваются размеры кристаллитов. Теоретич. соображения, основанные на волновой оптике, позволяют объяснить явление полупрозрачности жадеита как следствие очень малых размеров кристаллитов. В. Ф.-К.

31742. Структура вадеита. Хеншоу (The structure of wadeite. Henshaw D. E.), Mineral. Mag., 1955, **30**, № 228, 585—595 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование кристаллич. структуры вадеита $Zr_2K_4Si_6O_{18}$ (Prider R. T., Mineral. Mag., 1939, **25**, 379). Съемки производились методами колебания и Вейссенберга на излучении Cu-K_α, Mo-K_α. Параметры решетки: *a* 6,893, *c* 10,172А, $n=1$, ф. гр. $P6_3/m$. Координаты атомов определены из двумерной проекции вдоль оси *c* и кристаллохим. соображений. Структура вадеита подобно структуре бенитоита $BaTiSi_3O_9$ состоит из кольцевых групп $[Si_3O_9]^{6-}$, расположенных вдоль оси 6_3 и катионов Zr и K. Zr находится в октаэдрич. окружении с расстоянием Zr — O 2,07Å. K окружен 9 атомами O: K—3 O 2,82, K — 3 O 3,06 и K — 3 O 3,44А. В несколько искаженных Si — O-тетраэдрах среднее расстояние O — O 2,60А. Расстояние Si — O 1,60, Zr — O 2,07, K — K 3,30 А. В. Ф.-К.

31743. Церианит CeO_2 — новый минерал редкоземельного окисла. Грехэм (Cerianite CeO_2: A new rare-earth oxide mineral. Graham A. R.), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 7—8, 560—564 (англ.)

В 1954 г. в концентрате карбонатной породы из нефелиновых гибридных гнейсов (Онтарио) автором обнаружены октаэдрич. кристаллы неизвестного минерала. Сингония кубическая (*Fm3m*); α 5,42±0,01 А. Результаты спектрохим. анализа (в %): CeO_2 80±20; ThO_2 5,1±0,5; Nb_2O_5 1,8±0,2; La_2O_3 1,5±0,2; Y_2O_3 1,2±0,2; Yb_2O_3 1,1±0,1; Ta_2O_5 0,6±0,05; ZrO_2 0,6±0,05. Хим. ф-ла: $(Ce, Th)O_2$ с отношением Ce : Th ≈ 16. Новый минерал назван церианитом — по аналогии с изоструктурными торианитом и уранинитом. Г. В.

31744. *Трис* (оксиметил) аминометан (2-амино-2-оксиметил-1,3-пропандиол). Роз, Ван-Камп (*Tris* (hydroxymethyl) aminomethane (2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol). Rose Harry A.,

Van Camp Ann), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 8, 1356 (англ.)

Морфологически изучены кристаллы *трис* оксиметил)аминометана с целью их идентификации. Кристаллы ромбич., *a* 8,82, *b* 8,89, *c* 7,80 A, *n*=4, ρ 1,353, ф. гр. $P2_12_12_1$. Показатели преломления: n_p 1,514, n_m 1,540, n_g 1,548. При нагревании способность лучепреломления резко падает при 135°, хотя внешняя форма кристаллов не изменяется вплоть до 172—173°. Э. Г.

31745. Кристаллическая структура димера фенилизоцианата. Браун (The crystal structure of the phenyl isocyanate dimer. Brown C. J.), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2931—2936 (англ.)

Определены параметры решетки димера (*a* 12,77, *b* 5,50, *c* 8,09 A, β 92°, $\rho_{изм}$ 1,400, $\rho_{рент}$ 1,393, $n = 2$, ф. гр. $P2_1/c$) и тримера (*a* 12,67, *b* 13,76, *c* 9,83 A, β 90; $\rho_{изм}$ 1,34, $\rho_{рент}$ 1,38, $n = 4$, ф. гр *Ia* или *I2/a*. Для определения кристаллич. структуры димера использована его изоструктурность с *n*-терфенилом (Pickett, Proc. Roy. Soc., 1933, **A142**, 333). Из двумерных проекций и трехмерных сечений электронной плотности уточнены координаты атомов: $C_{(1)}x$ 0,184, *y* $\overline{1}$,994, *z* 0,073; $C_{(2)}$ 0,247, 0,174, 0,021; $C_{(3)}$ 0,352, 0,176, 0,071; $C_{(4)}$ 0,393, $\overline{1}$,997, 0,173; $C_{(5)}$ 0,328, $\overline{1}$,822, 0,228; $C_{(6)}$ 0,224, $\overline{1}$,818, 0,173; $C_{(7)}$ 0,012, 0,160, $\overline{1}$,931; N 0,078, $\overline{1}$,991, 0,017; O 0,023, 0,330, $\overline{1}$,850. Молекула димера центросимметрична. Между молекулами существуют только ван-дер-ваальсовы связи; наиболее короткие из них: O—O′ 3,23; $C_{(3)} - C'_{(5)}$ 3,90; $C_{(2)} - C'_{(6)}$ 3,91; $C_{(3)} - C'_{(4)}$ 3,98 и $C_{(4)} - C'_{(4)}$ 3,98 A. Молекула в целом неплоская; плоскими являются бензольное кольцо и 4-членный цикл, причем связь C = O образует угол 87,5° с нормалью последнего. Связь $C_{(1)} - N$ образует угол 79° с этой же нормалью, атом N находится в вершине небольшой пирамиды. Угол между нормалями плоскостей бензольного и центрального колец 9,5°. Г. Г.

31746. Кристаллическая структура хлоргидрата и бромгидрата дигидротриазинового метаболита прогуанила. Бейли (The crystal structure of the hydrochloride and hydrobromide of the dihydrotriazine metabolite of proguanil. Bailey M.), Acta crystallogr., 1954, **7**, № 4, 366—369 (англ.)

С целью определения молекулярной структуры активного метаболита «палудрина» (Carrington H. C. и др., Nature, 1951, **168**, 1080; РЖХим, 1955, 23760) рентгенографически исследованы его хлоргидрат (I) и бромгидрат (II). Съемка произведена (λ Cu-K_α) методами вращения и Вейссенберга. Параметры решетки: **I** *a* 15,46, *b* 10,37, *c* 8,82 A, β 95°; **II** *a* 15,82, *b* 10,56, *c* 8,82 A, β 97°; *n*=4, ф. гр. $P2_1/n$. Найдена конфигурация молекулы метаболита (см. рис.), подтвердившая наличие триазинового кольца. Связи $C_{(4)} - N_{(12)} - C_{(9)} - N_{(14)}$ копланарны; связи $C_{(1)} - C_{(4)} - N_{(12)}$ и $N_{(12)} - C_{(8)} - N_{(16)}$ колинеарны, плоскости обоих колец почти перпендикулярны. Каждый ион $Cl^-(Br^-)$ окружен тремя NH_2-группами (расстояния 3,24, 3,19, 3,27 A) и атомами $N_{(14)}$ и $C_{(8)}$ триазинового кольца (расстояния соответственно 2,98 и 3,22 A). А. А.

31747. Кристаллическая структура креатинина. Пре, Мендел (The crystal structure of creatinine. Pré S. du, Mendel H.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 6, 311—313 (англ.)

Проведено рентгеноструктурное исследование кристаллов креатинина $C_4H_7N_3O$. Параметры решетки: *a* 8,06, *b* 5,97, *c* 13,34 A, β 121°, *n*=4, ф. гр. $P2_1/c$.

Определение структуры велось с помощью комбинации метода проб с методом неравенств Харкера — Каспера и построением проекций Фурье. Для проекции (010) коэфф. температурного фактора $B = 2{,}4\ A^{-2}$, для проекции (100) $B = 1{,}3\ A^{-2}$. Показано, что молекулы креатинина являются плоскими и образуют в кристаллах непрерывные цепочки, параллельные оси *c* и связанные друг с другом водородными связями. Связь $N_{(1)} - C_{(3)}$ выходит из плоскости молекулы на 0,25 A. Вследствие асимметричности атома $N_{(1)}$ кристалл состоит из молекул *l*- и *d*-форм, связанных центром симметрии. Точность определения межатомных расстояний оценена в 0,03 A, валентных углов 4—5°. Н. А.

31748. Кристаллооптические свойства органических соединений. V. Хлортимол, неоцинхофен, кумарин и салициланилид. Кастл (Optical crystallographic properties of organic compounds. V. Chlorothymol, neocinchophen, coumarin, and salicylanilide. Castle Raymond N.), Mikrochim. acta, 1955, № 4, 761—764 (англ.; рез. франц., нем.)

Измерены показатели преломления кристаллов некоторых органич. соединений методом, описанным в предыдущих работах (часть IV РЖХим, 1956, 24914). Кристаллы хлортимола отнесены к моноклинной сингонии на основании внешней формы и измерения угла погасания (15°). Для λ_{Na} n_p 1,520; n_m 1,579; n_g 1,685; угол между оптич. осями (2V), определенный графически, равен 80°, подсчитанный по ф-ле: $\cos^2 V = n_g^2(n_m^2 - n_p^2)/n_m^2(n_g^2 - n_p^2)$, равен 89°. Кристаллы неоцинхофена предположительно также отнесены к моноклинной сингонии. Для λ_{Na} n_p 1,462; $n_g > 1{,}81$; n_m неопределен. Кумарин принадлежит к ромбич. сингонии, оптически положителен. Для λ_{Na} n_p 1,572; n_m 1,681; n_g 1,81. Салициланилид имеет параллельное

погасание, принадлежит к ромбич. сингонии, оптически положителен. $2V \approx 90°$. Для λ_{Na} n_p 1,497; n_m 1,704 и $n_g > 1{,}81$ (порядка 1,90). Определенные в работе константы могут быть использованы для идентификации в-в при кристаллоопич. анализе. Т. Б.

31749. «Дальняя» интерференция электронных волн. Ранг (Fern-Interferenzen von Elektronenwellen. Rang Otto), Z. Physik, 1953, **136**, № 4, 465—479 (нем.)

Продолжение ранее начатого исследования (РЖХим, 1954, 15982). Описан метод определения кристаллографич. осей объекта, основанный на сравнении интенсивности темнопольных изображений и пятен рентгенограмм мусковита. Г. Т.

31750. Синтезы Фурье по данным диффракции электронов. Фирфоль (Fourier syntheses of electron-diffraction data. Viervoll H.), Acta crystallogr., 1955, **8**, № 1, 56—57 (англ.)

Даны выражения функций распределения потенциала для применения синтеза Фурье в электронографич. структурных исследованиях кристаллов, а также для синтеза Фурье. основанного на радиальном распределении потенциала в системах с произвольной ориентировкой. Для применения синтеза Фурье в изучении кристаллич. структур методом электронной диффракции, автор предлагает базироваться на двух ур-ниях: $A(\mathbf{q}) = \int V(\mathbf{p}) \exp[-2\pi i\, \mathbf{qp}]\, d\tau$ (1) (Пинскер З. Г., Электронная диффракция, М. — Л., Изд-во АН СССР, 1949, гл. 7), где $V(\mathbf{p})$ есть потенциал, $\mathbf{q}$ и $\mathbf{p}$ — соответственно, векторы в прямой и обратной решетках; $s^2 A(\mathbf{q}) = \int \rho_t(\mathbf{p}) \exp[-2\pi i \mathbf{qp}]\, d\tau$ (2), где $s = (4\pi/\lambda \sin\theta)$, $\rho_t(\mathbf{p})$ распределение полного заряда. Ур-ние (2) долгое время применялось в исследованиях молекулярной структуры. Функция радиального распределения представлена в виде $4\pi rD(r) = r \int \rho(\mathbf{p})\, \rho(\mathbf{p}+\mathbf{r})\, d\tau\, d\Omega$, где $\mathbf{p}$—определяет точку в решетке, $d\tau$ — элемент объема около этой точки, $(\mathbf{p}+\mathbf{r})$ — определяет точку на сфере радиуса $\mathbf{r}$ вокруг точки, определяемой $\mathbf{p}$, $d\Omega$ — элемент поверхности в телесном угле. Приводится соотношение между функцией радиального распределения потенциала и функцией распределения полного заряда. Н. Г.

31751. Диффракция электронов на поверхности монокристалла меди при высоких температурах. Менцель-Копп, Менцель (Elektronenbeugung an Kupfereinkristall-Oberflächen bei hoher Temperatur. Menzel-Kopp Chr., Menzel E.), Z. Phys., 1955, **142**, № 3, 245—258 (нем.)

Кусочек Cu плавили на W- или Mo-полоске в самом электронографе. При затвердевании капли получали совершенный монокристалл, дающий диффракцию в виде строгой системы пятен и Кикучи-линий. Для устранения магнитных влияний при электроносъемке во время нагревания применяли бифилярную печь с периодич. включением тока и автоматич. периодич. выключением луча. Т-ру измеряли Ni—j'Ni-Cr термопарой. Очень резкая вначале диффракционная картина становилась заметно менее контрастной при 440°. При 1000° остались слабые Кикучи-линии вблизи первичного луча. Для оценки дебаевского множителя определяли наибольший угол рассеяния, при котором остаются заметными отражения, и по этому углу находили среднее квадратичное смещение атомов из положений равновесия для различных т-р. Аналогичные зависимости находились для свободных тонких пленок Au. Найдено, что в последнем случае, когда диффракция происходила в объеме, имеет место линейная зависимость между смещением атомов и силой связи между атомами, а в случае отражения, где имеет место некомпенсированность сил на поверхности, это смещение следует какому-то более сложному закону. Н. Ш*

31752. Структурный анализ монокристаллов методом диффракции электронов. III. Модификации окиси алюминия. Каули (Structure analysis of single crystals by electron diffraction. III. Modifications of alumina. Cowley J. M.), Acta crystallogr., 1953, **6**, № 11—12, 846—853 (англ.)

Электронографически исследовались тончайшие окисные пленки, полученные травлением Al-фольги р-ром NaOH и последующим ее отжигом на воздухе на металлич. подложке. Найдены новые фазы, обозначенные λ, μ, ξ, ξ', ν. Все фазы, кроме λ, имеют гексагональную ячейку с $a \sim 5$ и $c \sim 14$ A ($a = 5{,}60$; 4,98; 5,23; 5,53; $c = 13{,}67$; 13,52; 7,06 ($\times 2 = 14{,}12$); 7,16 ($\times 2 = 14{,}32$) для μ, ξ, ξ' и ν соответственно), и могут рассматриваться как промежуточные между α- и γ-фазами Al_2O_3. Ромбич. псевдотетрагональная λ-фаза с периодами $a \approx b$ 7,63 и c 2,89 A исследована детально методами гармонич. анализа. Использованы точечные электронограммы (зоны $hk0$ и $2hkh$), ф. гр. $Pmma$. Обнаружена дефектная сверхструктура с периодами $a' = a$, $b' = 7b$ и $c' = 2c$. Геометрич. анализ и минимализованные проекции Паттерсона (001) и ($\bar{1}02$) усредненной элементарной ячейки позволили выявить расположение атомов Al и O и объяснить наблюдаемую сверхпериодичность. Помимо атомов Al найдены тяжелые атомы, которые могли быть атомами Ni, так как λ-фаза образуется только на Ni-подложке. Для уточнения проекции (001) применен метод последовательных приближений, а также метод, предложенный ранее автором (Сообщения I, II, РЖХим, 1955, 20667). На элементарную ячейку приходится 8,7 атомов O, 4,67 Al и 1,40 Ni; приближенный состав фазы $3\,NiO \cdot 5Al_2O_3$. Вдоль прямой $x = 1/2$ тянется зигзагообразная цепь кислородных октаэдров. Параллельно этой цепи вдоль $x = 0$ концентрируются остальные атомы O. Атомы Ni располагаются преимущественно в больших кислородных тетраэдрах, образованных тремя атомами O с $x = \pm 0{,}05$ и одним атомом O в $\pm(0{,}405,\ 1/4,\ 0)$. Атомы Al с $x = \pm 0{,}69$ имеют октаэдрич. координацию. Атомы Al с $x = \pm 0{,}505$ занимают поочередно один из двух тетраэдров, которые можно выделить в каждом октаэдре; выбор положения определяется близостью других атомов металла. Атомы Al с $x = \pm 0{,}19$ располагаются в тетраэдрах, образованных гранями октаэдров зигзагообразной цепи и отдельными атомами O с $x = \pm 0{,}05$. Г. Т.

31753. Нейтроны и атомная модель кристаллов. Лонсдейл (Neutrons and atom patterns in crystals. Lonsdale Kathleen), Sci. News, 1955, № 37, 25—42 (англ.)

Популярный обзор по нейтронографии. Р. О.

31754. Невозможность самолокализации электрона в невозмущенной кристаллической решетке. Хакен (Die Unmöglichkeit der Selbstlokalisation von Elektronen im störstellenfreien Kristallgitter. Haken H.), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 3, 253—254 (нем.)

Доказывается невозможность самолокализации электрона в идеальной кристаллич. решетке, исходя из предположений более общих, чем рассматривавшиеся ранее (Вонсовский С. В., Успехи физ. наук, 1952, 289; «Zusatzbemerkungen» in W. Schottky, Halbleiterprobleme, Braunschweig, 1954, S. 72, Fussnote 8). М. Д.

31755. О вычислении электростатической энергии ограниченного гетерополярного кристалла. Кристов (Über die Berechnung der elektrostatischen Aufbauenergie endlicher heteropolarer Kristalle.

Christov Chr.), Ann. Physik, 1954, **15**, № 2, 112—123 (нем.)

Вычисляется электростатич. энергия $E(n)$ ограниченного кристалла NaCl, имеющего форму куба и содержащего n^3 ионов, причем предполагается, что расстояния между соседними ионами всегда одинаковы, т. е. не зависят от положения ионов по отношению к границам кристалла. В отличие от результатов Эмерслебена (Emersleben O., Z. phys. Chem., 1952, **199**, 70) показано, что $E(n)$ может быть представлена в виде $E(n) = A(n) + B(n)$...(1), где $A(n)$ — полусходящийся ряд, а $B(n)$ — быстро сходящийся ряд экспоненциальных функций и функций Неймана. Из расчетов, проведенных по ф-ле (1) с учетом первых неравных нулю членов ряда $A(n)$ для $n = 2,4, \ldots, 12$, и сравнения результатов с данными Эмерслебена, полученными непосредственным суммированием, видно, что, несмотря на полусходящийся характер ряда $A(n)$, ф-ла (1) дает весьма большую точность даже при малых n ($n = 2,4$). В. К.

31756. **Диэлектрические потери в кварце при низких температурах (предварительное сообщение). Стевелс, Амеронген, Волгер** (Dielectric losses in quartz at low temperatures (Vorläufige Mitteilung). Stevels J. M., Amerongen C. van, Volger J.), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1955, **3**, № 5/6, 382—385 (англ.)

См. след. реф.

31757. **Диэлектрические потери различных монокристаллов кварца при очень низких температурах. Волгер, Стевелс, Амеронген** (Dielectric losses of various monocrystals of quartz at very low temperatures. Volger J., Stevels J. M., Amerongen C. van), Philips Res. Repts, 1955, **10**, № 4, 260—280 (англ.; рез. нем., франц.)

В интервале 14—150°K на частотах 1 или 32 *кгц* измерена температурная зависимость диэлектрич. потерь $\mathrm{tg}\,\delta$ для различных видов монокристаллич. кварца. На кривых $\mathrm{tg}\,\delta = f(T)$ имеются следующие основные максимумы (обозначения авторов): *d*-максимумы, резкие, наблюдаются у многих образцов, в частности у бразильского кварца, между 50 и 120°K; *b*-максимумы, резкие, наблюдаются при 38,5°K только у синтетич. кварца; *p*-максимумы, резкие, наблюдаются в окрашенном облучением в дымчатом кварце при ~ 20°K; *q* — максимумы, имеют вид широких горбов, наблюдаются у тех же образцов при 70°K. Вычислены значения τ_0 и Q в ф-ле $\tau = \tau_0 \exp(Q/kT)$ для различных максимумов. По данным спектрального анализа в бесцветном естественном кварце содержится $1-4\cdot10^{-4}\%$ Li и Na, а в синтетич. кварце $10^{-3}\%$ Na и $10^{-2}\%$ Al. Параметры решетки синтетич. кварца на $2\cdot10^{-3}\%$ меньше, чем у естественного. Предложены модели центров, обусловливающих максимумы $\mathrm{tg}\,\delta$ (обозначение центров соответствует обозначению максимумов). *D*-центр: два иона Na^+ (или Li^+) рядом с двумя немостиковыми ионами O^{2-}, один из которых является избыточным и компенсирует заряд ионов Na^+. Для этого центра $\tau_0 \approx 10^{-13}$ сек. и $Q = 0,143$ *эв*. *B*-центр: вакантный O^{2-}-узел между двумя ионами Al^{3+}, замещающими 2 иона Si^{4+}; $Q = 0,055$ *эв*. Конц-ия примесей Al, Li и Na совпадает с конц-ией диполей, вычисленной из данных по потерям. Центры в окрашенном кварце: *P*-центр — ион Na^+ или Li^+ в междуузлии, локализовавший один электрон; *Q*-центр — избыточный ион O^{2-} (т. е. два немостиковых иона O^{2-}), локализовавший две дырки. При облучении идет р-ция: $D \to 2P + Q$, согласно которой высоты *p*- и *q*-максимумов на кривой $\mathrm{tg}\,\delta = f(T)$ должны быть пропорциональны кол-ву примеси в прозрачном кристалле (т. е. высоте *d*-максимума) и находиться в постоянном отношении. Это наблюдается у естественного и синтетич. кварца. Аметист обладает особыми свойствами: в нем отсутствуют *P*- и *Q*-центры, а после обесцвечивания отсутствуют *D*-центры. В нем имеются неспаренные электроны. Высказано предположение, что аметист содержит *B*-центры, где место Al^{3+} занимает Fe^{3+}. А. Х.

31758. **Определение коэффициентов диффузии ионов серебра в бромиде серебра методом снятия тонких слоев. Банасевич С. Н., Лурье Б. Г., Мурин А. Н.,** Ж. техн. физики, 1955, **25**, № 13, 2277—2279

Методом определения γ-активности снятых слоев измерены коэфф. диффузии $D(Ag^+)^{110}$ в прессованных при 3000—4000 *кГ/см²* в таблетках AgBr в интервале т-р 180—316°. $(Ag^+)^{110}$ в виде слоя $Ag^{110}J$ толщиной не > 1 μ наносилось на поверхность AgBr испарением в вакууме. Установлено, что конц-ия c ионов $(Ag^+)^{110}$ на расстоянии x от начальной границы выражается прямой $\lg c = (-0,1086/Dt)\,x^2 + \mathrm{const}$. Сделан вывод, что часть ионов $(Ag^+)^{110}$ не участвует в диффузии, так как нанесена на поверхность AgBr в виде $Ag_2^{110}O$. Этим объяснено расхождение между измеренными и вычисленными по ур-нию Эйнштейна значениями D в прошлой работе (Мурин А., Тауш Ю., Докл. АН СССР, 1951, **80**, № 4, 579; РЖХим, 1955, 28369). Значения D, определенные с учетом этого обстоятельства, описываются ф-лой $D = 2,6 \exp(-18800/RT)$ *см²/сек* и хорошо совпадают со значениями, вычисленными по ур-нию Эйнштейна из данных по электропроводности таких же таблеток AgBr. Сделан вывод, что электронная проводимость образцов не превышает 10—15%, а «добавочная» диффузия, обусловленная диффузией нейтральных дефектов типа $Ag_{\square}Br_{\square}$, вообще не обнаруживается и что, следовательно, механизмы самодиффузии и ионной проводимости в AgBr одинаковы в исследованной структурно-нечувствительной области. Ч. М.

31759. **О зависимости коэффициента диффузии от межатомного взаимодействия в металлах и сплавах. Дехтяр И. Я.,** Докл. АН СССР, 1953, **89**, № 1, 49—52

См. РЖФиз, 1955, 21796

31760. **Большие алмазы типа II. Кастерс** (Large type II diamonds. Custers J. F. H.), Nature, 1955, **176**, № 4477, 360 (англ.)

Исследование свойств четырех весьма крупных (34,5—426,25 карат) драгоценных алмазов показывает, что все они принадлежат к типу II*a* или II*b*. Тип II*a* обладает высоким электросопротивлением и обнаруживает зелено-голубую фосфоресценцию после возбуждения Hg-линией 2536 A; тип II*b* является температурно-чувствительным полупроводником и не люминесцирует. Автор полагает, в противоположность выводам, сделанным ранее (РЖХим, 1955, 31119), что почти все наиболее крупные драгоценные алмазы принадлежат к типу II. Указано, что ни один из этих алмазов не обладает правильной кристаллич. формой, и все они обнаруживают структуры роста. А. Х.

31761. **Сравнительное рассмотрение природы дефектов в полупроводниках и фосфорах. Шоттки, Штёкман** (Vergleichende Betrachtungen über die Natur der Störstellen in Halbleitern und Phosphoren. Schottky W., Stöckmann F.), Halbleiterprobleme, 1954, **1**, 80—106 (нем.; рез. англ.)

Предполагается характеризовать примесные центры и дефекты в кристалле безотносительно к их природе указанием возможных зарядовых состояний (ЗС). Центры с возможными ЗС (+, ×) (положительный и нулевой заряд) считаются донорами, а с ЗС (×, —) — акцепторами. Для центров с ЗС (+2,+) и (− 2, —) предложены соответственно термины «супердоноры» и «суперакцепторы». Рассмотрены центры, обладающие

тремя ЗС (напр., галоидные вакансии в щелочногалоидных кристаллах). Положение примесного уровня предложено характеризовать указанием на то, располагается он ниже (*цис-*), выше (*транс-*) или вблизи середины (*медиал-*) запрещенной зоны. Если исходить из этой классификации, то между примесями в полупроводниках и фосфо́рах принципиальное различие отсутствует. Рассмотрены особенности примесных центров в ионных кристаллах, связанные с различием между энергиями оптич. и термич. переходов. Э. Р.

31762. **Применение ядерных пластинок для измерения скорости диффузии альфа-активных элементов в твердых телах. Пул, Уайт** (The use of nuclear plates for the measurement of the diffusivity of an alpha ray active element into a solid. Poole J. H. J., White J. N. T.), Scient. Proc. Roy. Dublin Soc., 1955, **27**, № 1, 1—15 (англ.)

Разработан метод определения коэфф. диффузии D α-активного изотопа в металлах. Он основан на том, что процентное распределение горизонтальных длин следов α-частиц в ядерной пластинке, находящейся в контакте с плоской поверхностью металла, содержащего изотоп, зависит от распределения изотопа по толщине металла. Для достаточно активных изотопов время экспозиции пластинки пренебрежимо мало сравнительно со временем измерения диффузии; поэтому измеряется мгновенное распределение изотопа. Дана теория метода. Измерена скорость диффузии Po в Ni и Pb. Po наносили на поверхность образцов путем электрохим. замещения в р-ре Po в HCl. Поверхностный слой Po был не толще моноатомного Применялись пластинки Ильфорд С2. Найдено, что при 20° $D_{Ni} = 10^{-13}$ *см² сутки⁻¹*, при 200° $D_{Pb} \approx 10^{-7}$, при 150° $D_{Pb} \approx 10^{-8}$ и при 100° $D_{Pb} \approx 5 \cdot 10^{-9}$. С увеличением толщины диффузионного слоя D возрастает, что приписано диффузии по границам зерен. Оценены статистич. ошибки метода. А. Х.

31763. **Влияние адсорбции молекул на фотопроводимость полупроводников. III. Кинетика фотопроводимости закиси меди при освещении синим, зеленым и красным светом. Ляшенко В. И., Снитко О. В. IV. Нелинейная фотопроводимость закиси меди. Ляшенко В. И.**, Тр. Ин-та физики АН УССР, 1955, вып. 6, 132—140, 141—147

Сообщение III. Исследована кинетика фотопроводимости Cu_2O при освещении синим, зеленым и красным светом в вакууме и в парах спирта. У образцов 1-го типа (сообщение II, РЖХим, 1956, 12256) адсорбция спирта уменьшает фототок $i_ф$ сильнее в синем свете, чем в красном. У образцов 2-го типа адсорбция увеличивает $i_ф$ сильнее в красном свете. Путем измерения спадания $i_ф$ во времени после освещения образца П-импульсом света определены параметры I и τ в различных условиях. Результаты объясняются на основе зонной теории полупроводников, влиянием адсорбированных молекул на положение поверхностных зон и заполнение поверхностных уровней.

Сообщение IV. Установлено, что в результате действия подсветки красным или синим светом в Cu_2O после П-импульса света коротковременная составляющая фототока спадает по гиперболе, а не по экспоненте. Собственные времена и величина фототока от П-импульса света при подсветке уменьшаются. Адсорбция паров спирта на Cu_2O при подсветке увеличивает собственное время и фототок. Ч. М.

31764. **О возможности введения инородных химических примесей в закись меди и их регистрации. Андриевский А. И., Сандулова А. В., Юркевич М. И.**, Докл. Львовск. политехн. ин-та, 1955, **1**, № 1, 32—36

Методом меченых атомов исследовано распределение в слое Cu_2O примесей Au^{198}, Ag^{110}, J^{131}, S^{35} и P^{32}, введенных в слой тремя способами: 1) путем закалки Cu_2O в р-ре, содержащем радиоактивный изотоп; 2) путем осаждения слоя радиоактивного изотопа на Cu-пластинке до ее окисления; 3) комбинацией 1-го и 2-го способов. При 1-м способе Au располагается в тонком поверхностном слое Cu_2O порядка 0,07—0,08 *мм* при общей толщине слоя Cu_2O 1,9 *мм*. Ag проникает во всю толщу слоя Cu_2O. При 2-м способе P и J проникают во всю толщу слоя. При 3-м способе P проникает во всю толщу слоя, а S диффундирует несколько медленнее. Отжиг приводит к равномерному распределению Au и S по всему слою. Избирательной конц-ии примесей на границе Cu — Cu_2O не наблюдается. Ч. М.

31765. **Слои из двух веществ. V. Диффузия серебра в селен. Кинель** (Zweistoffschichten. V. Diffusion von Silber in Selen. Kienel Gerhard), Ann. Physik, 1955, **16**, № 1—2, 1—6 (нем.)

В высоком вакууме на стеклянную пластинку, охлаждаемую жидким азотом, сублимировали слой Se, а на него — слой Ag. Диффузию наблюдали в микроскоп при 20°. Толщины пленок измеряли интерференционным методом. Результаты в основном совпадают с полученными для системы Ag—Te (Сообщ. II, III, IV, РЖХим, 1955, 36762, 36763, 36764). Величина перемещения границы диффузионного слоя описывается ур-нием $x^2 = 2kt$. Вследствие отделения диффузионного слоя от подложки коэфф. диффузии k определен весьма приближенно. А. Х.

31766. **Определение концентрации инородных примесей в закиси меди методом меченых атомов. Андриевский А. И., Сандулова А. В., Юркевич М. И.**, Докл. Львовск. политехн. ин-та, 1955, **1**, № 1, 24—28

Исследовано распределение примесей P^{32} и S^{35} по толщине слоя Cu_2O. Примеси вводились путем погружения Cu-пластинки в р-р радиоактивного изотопа, последующего ее окисления на воздухе при 1020° и закалки в дистилл. воде. Распределение примесей по толщине определялось путем измерения активности сошлифованных слоев Cu_2O, а конц-ия примесей определялась по калибровочной кривой. В случае диффузии P^{32} в поверхностном слое толщиной $\sim 0,01$ *мм* конц-ия атомов P^{32} равна $0,18 \cdot 10^{18}$ *см⁻³*, на глубине 0,1 *мм* $0,37 \cdot 10^{18}$ *см⁻³* и на глубине 0,172 *мм* вблизи поверхности материнской Cu конц-ия максимальна и равна $2 \cdot 10^{18}$ *см⁻³*. В результате отжига при 500° поверхностная конц-ия возрастает в 2,5 раза, а конц-ия на границе с Cu не изменяется. S^{35} диффундирует в Cu_2O значительно медленнее. На поверхности ее конц-ия равна 0, на глубине 0,1 *мм* $0,7 \cdot 10^{17}$ *см⁻³*, на границе с Cu $8,4 \cdot 10^{17}$ *см⁻³*. Ч. М.

31767. **Теплопроводность окислов элементов второй группы периодической системы. Иоффе А. В., Синани С. С.**, Ж. техн. физики, 1955, **25**, № 9, 1659—1661

В продолжение прошлой работы (РЖХим, 1955, 9117) изучалась теплопроводность $\varkappa$ окислов металлов II группы периодич. системы. Исследовались порошки, спрессованные под давл. 5 и 10 *т/см²*, плотность образцов составляла от 70 до 80% плотности кристалла (MgO и BeO имели 50% их нормальной плотности). Образцы прокаливались для удаления CO_2 и H_2O. Для всех окислов (исключая MgO и BeO) наблюдается систематич. снижение $\varkappa$ с ростом атомного веса. Ожидавшегося различия между окислами левой и правой подгрупп не обнаружено. Э. Ч.

31768. **Влияние температуры на механические свойства германия. Савицкий Е. М., Терехова В. Ф.**, Химия редких элементов, 1955, № 2, 156—160

Изучены механич. свойства (твердость, прочность, пластичность) Ge (чистота 99,9%) в интервале т-р 20—940°. Размягчение Ge при 650° и перелом в ходе кривой твердости дает основания предположить изменение структуры Ge (появление новых плоскостей скольжения и явление рекристаллизации). Резкое увеличение пластичности и прочности (в 2—3 раза) выше 900° приписано появлению у хрупкого Ge способности к пластич. деформации. М. Г.

31769. К вопросу о тепловом расширении твердых тел при низких температурах. Баррон (On the thermal expansion of solids at low temperatures. Barron T. H. K.), Philos. Mag., 1955, **46**, № 378, 720—734 (англ.)

Теоретически исследована температурная зависимость константы Грюнейзена γ, полученной на основе теории кристаллич. решетки Борна—Кармана из соотношения $\gamma_j = -d \lg \nu_j / d \lg V$, где ν_j — частота j-го нормального колебания, V — объем. Получены выражения для постоянной Грюнейзена γ в двух предельных случаях низкой γ_0 и высокой γ_∞ т-р и зависимость γ от т-ры в виде частного двух степенных рядов по величинам обратной абс. т-ры (T^{-1}). Из последнего выражения следует, что наибольшее изменение между γ_∞ и γ_0 получается при т-рах порядка $0{,}2\cdot\theta$ (θ — дебаевская т-ра). Общая теория применена к вычислению γ_∞ и γ_0 в плотноупакованной решетке при учете центральных сил взаимодействия между ближайшими соседними атомами. Показано, что с понижением т-ры γ уменьшается, причем разность $\gamma_\infty - \gamma_0 = 0{,}3$; поведение теоретич. кривых отклонения γ от правила Грюнейзена в зависимости от т-ры качественно довольно хорошо согласуется с эксперим. кривыми для одноатомных металлов. При учете взаимодействия всех пар атомов в кристалле и при потенциале взаимодействия типа Ми—Ленард-Джонса изменение γ с т-рой уменьшается. Вычисления для потенциала вида $-\lambda r^{-6} + \mu r^{-12}$ дают $\gamma_\infty \approx 3$ и $\gamma_\infty - \gamma_0 \approx 0{,}15$. Следовательно, правило Грюнейзена должно довольно хорошо выполняться при всех т-рах, не слишком близких к т-ре плавления. К. Р.

31770. *F*-центры в метафосфатном стекле. Басу (*F*-centres in metaphosphate glass. Basu Sadhan), Nature, 1955, **176**, № 4475, 265—266 (англ.)

Метафосфатное стекло получали нагреванием NaH_2PO_4 при 900° в течение 1 часа. Для получения стехиометрич. избытка Na или PO_4 к NaH_2PO_4 добавляли соответственно Na_2HPO_4 или $(NH_4)H_2PO_4$. В спектре поглощения рентгенизованного стекла (Cu-антикатод, 30 *кв*, 15 *ма*) имеются полосы при 510, 490 и 340 *мμ*. С увеличением конц-ии Na полосы при 510 и 490 *мμ* усиливаются и слегка смещаются в сторону длинных волн, а полоса при 340 *мμ* почти не изменяется. На этом основании сделан вывод, что полосы при 510 и 490 *мμ* обусловлены электронами, локализованными на анионных вакансиях (*F*-центры), а полоса при 340 *мμ* обусловлена дырками, локализованными на катионных вакансиях. Положение полос в спектрах метафосфатного, боратного и силикатного стекол совпадает, что указывает на их одинаковую природу. Отмечено значение метафосфатного стекла для дозиметрии γ-лучей. А. Х.

31771. Спектр поглощения иодида меди (1+) при очень низких температурах. Никитин, Кутюр, Перни, Ребес (Spectre d'absorption de l'iodure cuivreux aux très basses températures. Nikitine Serge, Couture Lucienne, Perny Guy, Reiss René), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 8, 629—631 (франц.)

Тонкие пленки CuJ получали действием HJ на электролитич. Cu и плавлением CuJ на стеклянной пластинке. При 20,2°K спектр поглощения состоит из линий 4106, 4102, 4083, 4079, 4075, 4069 и 4064 А. Исходя из предположения, что между линиями 4075 и 4069 А находится линия 4071 А, авторы принимают, что спектр состоит из дублетов с одинаковыми расстояниями между компонентами. Волновые числа более слабых длинноволновых компонентов дублетов удовлетворяют сериальной ф-ле водородоподобного атома: $\nu'_n = 24\ 606 - 1000/n^2 см^{-1}$; $n = 2, 3, 4, \ldots$ (точность $> 1{,}5\ см^{-1}$). Волновые числа более интенсивных компонентов $\nu''_n = \nu'_n + 24\ см^{-1}$. Дублеты с $n = 2, 3, 4$ хорошо различимы, а начиная с $n = 5$ компоненты сильно перекрываются и образуют сплошной спектр, простирающийся на 45 $см^{-1}$. Вычисленные границы серий равны $\nu'_\infty = 24\,606\ см^{-1}$ и $\nu''_\infty = 24\,630\ см^{-1}$. Линейчатая структура приписана возбуждению экситонов. За границей серии наблюдается минимум поглощения при 24 783 $см^{-1}$ (в работе ошибочно указано 24 703 $см^{-1}$. Реф.), т. е. на расстоянии 177 $см^{-1}$ от границы ν'_∞. Эта величина близка к волновому числу 172 $см^{-1}$ в ИК-спектре поглощения CuJ. А. Х.

31772. Температурная зависимость времени релаксации свечения платиноцианидов бария и калия и флуорита, активированного европием. Толстой Н. А., Ткачук А. М., Ткачук Н. Н., Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **29**, № 3, 386—387

При помощи ультратауметра (РЖФиз, 1956, 8597) впервые исследована кинетика фотолюминесценции в-в, для которых время затухания свечения τ равно 10^{-5}—10^{-7} сек.: $Ba[Pt(CN)_4]\cdot 4H_2O$ (I) (желто-зеленая модификация, коммерческий образец), $K_2[Pt(CN)_4]\cdot 3H_2O$ (II) и CaF_2-Eu^{2+} (III). Для I разгорание и затухание свечения экспоненциальны. В интервале т-р от -183 до $+80°$ $\tau = 8\cdot 10^{-7}$ сек. и яркость свечения постоянна. При более высокой т-ре I теряет $2H_2O$ и необратимо перестает светиться. Для II τ и I_0 уменьшаются с ростом т-ры от -183 до $+100°$ по сложным кривым с перегибами, т. е. ни τ, ни I_0 не следуют простому закону тушения. Спектры свечения I и II представляют колоколообразную полосу с максимумом соответственно при ~ 430 и ~ 515 *мμ* (при 20°). При понижении т-ры полосы сужаются и смещаются в сторону длинных волн. III дает чисто экспоненциальное свечение. τ и I_0 не изменяются при повышении т-ры до $\sim 40°$, а далее убывают. Отношение $I_0 : \tau$ не зависит от т-ры. I_0 и τ следуют простому закону тушения с энергией активации 0,75 *эв*. Для всех в-в I_0 пропорциональна интенсивности возбуждения E, и времена затухания и разгорания не зависят от E. Сделан вывод, что во всех случаях имеет место мономолекулярный процесс, представляющий собой сравнительно медленную флуоресценцию. Ч. М.

31773. Запасание энергии в некоторых активированных щелочногалоидных фосфорах. Олбрект, Мандевилл (The storage of energy in some activated alkali halide phosphors. Albrecht H. O., Mandeville C. E.), J. Franklin Inst., 1954, **257**, № 5, 353—368 (англ.)

Исследована фосфоресценция NaCl и KCl, активированных Tl, при возбуждении α-частицами и УФ-лучами ($\lambda > 1800$А) при 25°. Из сходства кривых затухания при обоих видах возбуждения сделан вывод о сходстве механизмов затухания. Закон затухания для фосфоров KCl-Tl и NaCl-Tl различен. Для NaCl-Tl кривые затухания рассматриваются как наложение экспонент и степенных законов. Кривые для KCl-Tl ближе к экспоненте. Выдержанные в течение суток в темноте рентгенизованные KCl-Tl

и NaCl-Ag после облучения видимым светом обнаруживают длительное послесвечение, тогда как KCl-Ag и NaCl-Tl послесвечения не дают. Исследована серия фосфо́ров NaCl-Ag с разной конц-ней Ag. Наибольшей световой емкостью при рентгеновском облучении обладает фосфор, с 0,1 % Ag. Ф. К.

31774. **Исследование расширения облученных щелочногалоидных кристаллов методом фотоупругости.** Праймак, Делбек, Юстер (Photoelastic observations of the expansion of alkali halides on irradiation. Primak W., Delbecq C. J., Yuster P. H.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 6, 1708—1715 (англ.)

Обнаружено, что монокристаллы LiF, KCl и KJ после неравномерного облучения рентгеновскими лучами или дейтронами большой энергии обладают двойным лучепреломлением (ДЛ). ДЛ минимально на облученной поверхности, возрастает в направлении от поверхности в глубину кристалла и достигает максимума около конца пробега дейтронов. В том же направлении возрастает конц-ия центров окраски. Слабое ДЛ наблюдается в узкой неокрашенной зоне, расположенной за концом пробега дейтронов. Явление ДЛ авторы объясняют деформациями, возникающими в результате расширения кристалла, вызываемого облучением. Расширенная часть поддерживается в сжатом состоянии под действием необлученной части кристалла, которая, в свою очередь, подвергается растяжению. После оптич. обесцвечивания ДЛ сильно уменьшается, что указывает на его связь с центрами окраски, а не с видом излучения. Результаты согласуются с механизмом Зейца (Seitz F., Phys. Rev., 1950, **80**, 239) образования вакансий на изломах линейных дислокаций под действием излучения. ДЛ отсутствует у корунда и кварца, облученных дейтронами перпендикулярно оптич. оси и измеренных вдоль последней, а также у шпинели и CaF_2, облученного перпендикулярно плоскости спайности и измеренного параллельно этой плоскости. А. Х.

31775. **Поглощение кристаллического и плавленого кварца в ультрафиолетовой области.** Гарино-Канина (L'absorption de l'ultraviolet dans le quartz et la silice vitreuse. Garino-Canina Vittorio), Rev. optique, 1955, **34**, № 7-8, 365—370 (франц.; рез. англ.)

Исследовано поглощение нескольких образцов естественного кварца и 1 образца синтетич. кварца в области 2000—3000 А. Для всех образцов кривые оптич. плотности D монотонно возрастают в сторону коротких волн. В области 3000—2200 А кривые довольно близки одна к другой, но сильно расходятся от 2200 к 2000 А. При 2000 А D различных образцов (в расчете на 1 *см* толщины) колеблется от $\sim$0,1 до 1,1. Наименьшее значение D имеет образец кварца, полученный гидротермальным синтезом. На этом основании сделан вывод, что поглощение естественного кварца $\sim$2000 А определяется содержанием примесей, неравномерное распределение которых обусловливает наблюдаемые различия D. Кривые D для различных образцов плавленого кварца без добавок аналогичны кривым для естественного кварца, если не считать дополнительный максимум $\sim$ 2440 А. На этом основании сделан вывод, что некоторые связи между примесями и решеткой SiO_2 одинаковы в обоих типах кварца и что это частично оправдывает перенесение результатов для плавленого кварца на естественный кварц. Плавленый кварц, содержащий $\sim 5\cdot10^{-2}$ мол. % TiO_2 или 10^{-2} мол. % Fe_2O_3 (указаны кол-ва, введенные в кварц до плавления), обнаруживает резкое возрастание D в сторону коротких волн в области от $\sim$ 2500 до 2000 А. Сделан вывод, что аномально сильное поглощение некоторых образцов естественного кварца $\sim$2000 А обусловлено примесями Fe и Ti. А. Х.

31776. **Излучение и поглощение центров люминесценции при низких температурах.** Клик (Emission and absorption in luminescent centers at low temperatures. Klick Clifford C.), J. Phys. Chem., 1953, **57**, № 8, 776—779 (англ.)

См. РЖФиз, 1955, 3532.

31777. **Триболюминесценция мышьяковистого ангидрида. Сообщение II.** Странский, Штраусс, Вольф (Zur Tribolumineszenz beim Arsenik. II. Mitteilung. Stranski I. N., Strauss E., Wolff G.), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 5, 341—346 (нем.)

Продолжены (часть I, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem., 1951, **55**, 633) исследования временной триболюминесценции (ТЛ) кристаллов арсенолита As_2O_3 (I), выращенных из р-ра HCl. Кристаллы обладают двулучепреломлением. После выдерживания при повышенной т-ре одновременно исчезает способность к ТЛ и пироэлектрич. эффекту. Спектр ТЛ состоит из ряда линий в ближней УФ- и видимой областях и сплошного поглощения в видимой области. Линейчатый спектр совпадает с эмиссионным спектром N_2 в разреженном газовом разряде. Сплошной спектр совпадает со спектром флуоресценции I при УФ-возбуждении. Сублимированный I не обнаруживает ТЛ и флуоресценции. Сделан вывод, что при размалывании I на воздухе одновременно излучаются линии возбужденного N_2 и полоса флуоресценции. Обе составляющие затухают по сходным законам $I = I_0(t-t_0)^{-a}$. Предложен механизм свечения. При раскалывании кристалла по направлению (111) возникают деформации, приводящие к электроразрядам между образующимися поверхностями и поэтому к возбуждению N_2 воздуха. Максимум полосы флуоресценции лежит при $\geqslant$ 400 $m\mu$, что соответствует энергии связи As—O (72 *ккал/моль*) в молекуле As_4O_6. При раскалывании происходит разрыв дефектных межмолекулярных связей AsO. Ч. М.

31778. **Деполяризация катодолюминесценции в MgO.** Саксена, Пант (Depolarisation der Kathoden-Lumineszenz im MgO. Saksena B. D., Pant L. M.), Z. Physik., 1953, **136**, № 4, 463—464 (нем.)

С помощью обычной спектрофотографич. методики исследована поляризация катодолюминесценции кристалла MgO. Степень деполяризации одинакова во всех полосах спектра люминесценции и составляет 0,92. П. Ф.

31779. **Центры флуоресценции во фториде натрия, активированном ураном.** Ренсиман (Fluorescent centres in uranium-activated sodium fluoride. Runciman W. A.), Nature, 1955, **175**, № 4468, 1082 (англ.)

Спектр свечения NaF, содержащего незначительное кол-во U, при возбуждении 3650А при комнатной т-ре состоит из широких полос, частично разрешаемых в линии, а при 77° К — из >20 линий. Предполагается, что центры свечения образуются по принципу локализованной компенсации заряда. При замещении Na^+ на U^{6+} образуется избыток в 5 единиц положительного заряда, который компенсируется при замене ионов F^- на ионы O^{2-}. Предполагается, что 6 ионов F^- вокруг U^{6+} замещены на ионы O^{2-} и центром свечения является группа UO_6, которая в светящихся щел.-зем. окислах и уранатах имеет такой же цвет излучения и частоту повторений линий (РЖХим, 1956, 6224). Этот центр имеет избыток в единицу отрицательного заряда и поэтому притягивает ионы с избытком положительного заряда, напр. 2-валентный ион Ca^{2+} или Mg^{2+}. Это объясняет наблюдаемое увеличение яркости свечения NaF-U-фосфо́ров при введении небольших

кол-в солей Ca или Mg. В фосфоре NaF, содержащем $CaCl_2$ и U в конц-ии $< 0,1$ ат. %, наблюдается изменение относительных интенсивностей линий излучения, что можно объяснить только спариванием ионов Ca^{2+} и U^{6+}. Б. Г.

31780. Таммовские связанные состояния электронов на поверхности кристалла и поверхностные колебания атомов решетки. Лифшиц И. М., Пекар С. И., Успехи физ. наук, 1955, **56,** № 4, 531—568

Критический обзор. Рассмотрены физ. и хим. явления, в которых поверхностные уровни играют существенную роль, и приведены эксперим. данные, доказывающие существование этих уровней в реальных кристаллах. Библ. 68 назв. А. Х.

31781. Фотоэффект в металлах. Вонсовский С. В., Соколов А. В., Векслер А. З., Успехи физ. наук, 1955, **56,** № 4, 477—530

Обзор. Библ. 65 назв. А. Х.

31782. Влияние ИК-света на излучение фосфóров ZnS-Cu. Накамура (Effects of infrared on emission of ZnS : Cu phosphors. Nakamura Ken-ichi), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10,** № 8, 715—716 (англ.)

Фосфóры ZnS-(Cu, Ag), содержащие 0,009%Ag и 0—0,03% Cu, полученные прокалкой при 1200°, непрерывно облучались УФ-лучами (3650 А) и периодически ИК-светом (0,95—4 μ) или красным светом ($>0,7$ μ), при т-рах —25; 0; 6; 15 и 25°. При низких т-рах наблюдается вспышка зеленой полосы свечения при облучении ИК-светом и вспышка с последующим гашением при облучении красным светом. Для синей полосы во всех случаях наблюдается вспышка с последующим гашением, однако при облучении красным светом вспышка сильнее, чем при облучении ИК-светом. Предполагается, что при облучении ИК-светом возрастает вероятность переходов с глубоких уровней прилипания на зеленые центры, а при облучении красным светом — на синие центры. При облучении красным светом увеличивается вероятность безизлучательной рекомбинации электронов уровней прилипания с дырками в валентной зоне, что приводит к тушению люминесценции. Б. Г.

31783. Свойства металлических пленок в инфракрасной области. Ходжсон (The infra-red properties of some metallic films. Hodgson J. N.), Proc. Phys. Soc., 1955, **B68,** № 9, 593—602 (англ.)

Методом анализа отраженных эллиптически поляризованных лучей определены показатель преломления n и коэфф. поглощения $k = k' \lambda / 4\pi$ сублимированных в вакууме пленок Au, Ag, Cu, Zn, Sn и Al в интервале длин волн 1—15 μ. Результаты представлены графически. Сравнение эксперим. кривых с теоретическими показывает, что точность полученных данных недостаточна для выбора между классич. теорией свободных электронов и ее позднейшими модификациями. Сделаны некоторые выводы по зонной структуре металлов. А. Х.

31784. Колебательная структура в спектре поглощения рубина. Гречушников Б. Н., Феофилов П. П., Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **29,** № 3, 384

Спектр поглощения рубина (Al_2O_3— 0,1% Cr_2O_3) при —190° представляет собой широкую полосу, на длинноволновом спаде которой (в интервале ~560—600 $m\mu$) имеется отчетливая структура в виде почти равноотстоящих друг от друга дополнительных узких максимумов при 16 780, 16 990, 17 200, 17 410, ~17 640 cm^{-1}. Структура обнаруживается только в спектре обыкновенной волны, т. е. поляризация в узких полосах такая же, как и в основной широкой полосе. При повышении т-ры дополнительные максимумы размываются и совершенно исчезают при —100°. Среднее расстояние между максимумами, 215 cm^{-1}, близко к частоте колебаний 194 cm^{-1}, проявляющейся в ИК-спектре поглощения рубина (Krishnan, Proc. Ind. Soc., 1947, **A26,** 450). В соответствии с теоретич. исследованием М. А. Кривоглаза и С. И. Пекара (РЖХим, 1955, 39590) структура полосы приписана взаимодействию оптич. электронов центра поглощения с колебаниями решетки кристалла. Ч. М.

31785. Обзор статей по люминесценции за 1953—1954 гг. Фонда (Review of articles on luminescence for 1953—1954. Fonda Gorton R.), J. Electrochem. Soc., 1955, **102,** № 6, 129C—133C (англ.)

Обзор. Библ. 83 назв. А. Х.

31786. Связь между фосфоресценцией и физикой полупроводников. Кюри (Relations entre la phosphorescence et la physique des semi-conducteurs. Curie D.), J. phys. et radium, 1955, **16,** № 7, 43S (франц.)

Кратко перечислены исследуемые в настоящее время свойства полупроводниковых люминофоров (ZnS, CdS и т. п.) и проблемы, связанные с результатами этих исследований. А. Х.

31787. Спектр поглощения кристаллов галоидного серебра с примесями серы, селена и теллура в области 430—700 $m\mu$. Фольке (Das Absorptionsspektrum von Silberhalogenidkristallen mit Schwefel-, Selen- und Tellurzusatz im Wellenlängengebiet von 430—700 $m\mu$. Volke Ch.), Arbeitstag. Festkörperphys. II, Dresden, 1954 (1955), 10—11 (нем.)

Смешанные кристаллы AgCl — Ag_2S, AgCl — Ag_2Se, AgBr—Ag_2S, AgBr—Ag_2Se и AgBr—Te (0,01—0,02 мол. % примесей) обнаруживают за длинноволновой границей собственного поглощения примесное поглощение, которое при т-ре жидкого воздуха имеет вид узкой полосы, а при комнатной т-ре представляет собой сплошное поглощение, возрастающее в сторону коротких волн. Максимум примесной полосы для указанных кристаллов лежит соответственно при 455, 473, 493, 512 и 543 $m\mu$. Положение максимумов зависит от параметра решетки по ф-ле Мольво: $\nu d_2 = \text{const}$, а также от природы примеси. Поэтому дополнительное поглощение нельзя приписать центрам окраски (РЖХим, 1955, 23329). Примесные полосы наблюдаются только у кристаллов, образующих с примесными ионами твердый р-р, который можно получить путем отжига при т-ре, близкой к т-ре плавления и закалки до комнатной т-ры. Закалка «замораживает» равновесие, которое имеет место при высокой т-ре, когда примеси растворимы в AgBr и AgCl. А. Х.

31788. Исследование спектров различных полупроводников. Никитин, Кутюр, Перни, Зискинд (Recherches sur les spectres de divers semi-conducteurs. Nikitine S., Couture L., m-me, Perny G., Sieskind M.), J. phys. et radium, 1955, **16,** № 7, 42S (франц.)

Исследованы спектры поглощения некоторых полупроводников. Предварительные результаты, повидимому, говорят в пользу того, что спектры большинства в-в не водородоподобны. В случае HgJ_2 наблюдается одна очень интенсивная линия вблизи более коротковолновой ступеньки сплошного поглощения, начало которого содержит, повидимому, несколько тонких, тесно расположенных линий. В спектре PbJ_2 при т-ре жидкого азота имеется резкая довольно широкая (40 А) линия 4942 А, далеко отстоящая от сплошного поглощения. Возможно, что эта линия имеет тонкую структуру. Предварительные результаты для HgS и $PbCrO_4$ говорят в пользу линейчатых спектров этих в-в. В спектрах различных окислов свинца линии не обнаружены. А. Х.

31789. Современные проблемы люминесценции кристаллов. Кюри, Кюри (Questions actuelles en

luminescence cristalline. Curie Maurice, Curie Daniel), Cahiers phys., 1955, № 57—58, 57—85 (франц.)

Окончание монографии по теории люминесценции кристаллов (РЖХим, 1956, 15417). В 3-й части рассмотрены безизлучательные переходы электронов: механизм термич. возбуждения локализованных электронов, термич. тушение люминесценции (теории Пайерлса, Френкеля, Меглиха и Ромпе, Мотта и Зейца, Класенса и Шона, Адировича и др.), концентрационное тушение, термич. возбуждение электронов валентной зоны путем последовательного перехода на все более высокие локальные уровни, заполняющие всё ширину запрещенной зоны. В 4-й части рассмотрены общие теории и процессы возбуждения катодолюминесценции (потери энергии электрона в в-ве, рассеяние электронов, перенос энергии на центры свечения). А. Х.

31790. **Влияние ультрафиолета на поглощение в инфракрасной области кристаллов KBr и KJ, содержащих анионные примеси.** Вардзынский В., Бюлл. Польск. АН, Отд. 3, 1955, **3**, № 3, 169—173 Bull. Acad. polon. sci. Cl. III, 1955, **3**, № 3, 169—173 (англ.)

Монокристаллы KBr и KJ, содержащие 10^{-2} мол. % примесей, выращивались методом Киропулоса. В ИК-области спектров поглощения этих кристаллов наблюдаются следующие полосы. KBr — KNO_3: полосы при 7,12 и 7,76 μ; коротковолновая полоса более интенсивна. KBr — K_2CO_3: полосы при 6,9; 7,12 и 7,76 μ; последняя весьма слаба. KBr—KOH: полосы при 6,7; 7,0; 7,1 и 7,76 μ; последняя весьма слаба. KJ без специально введенных примесей: полосы при 6,8 и 7,12 μ. В результате облучения УФ-лучами Hg-лампы полоса при 7,12 μ разрушается у всех кристаллов, а полоса при 7,76 μ усиливается или появляется (в случае KJ). Нагревание кристаллов до ~650° и выше восстанавливает исходные, до облучения, интенсивности полос. Ч. М.

31791. **Окраска рубина и смешанных кристаллов $(Al, Cr)_2O_3$.** Тило, Яндер, Земан (Die Farbe des Rubins und der $(Al, Cr)_2O_3$-Mischkristalle. Thilo Erich, Jander Jochen, Seemann Hans), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **279**, № 1-2, 2—17 (нем.)

С целью выяснения природы красной окраски рубина исследованы свойства смешанных кристаллов $(Al,Cr)_2O_3$ (I) во всем интервале составов непрерывного ряда твердых р-ров Al_2O_3—Cr_2O_3 (II—III). I в виде мелкого порошка получали прокаливанием смеси II и III при 1300°. При конц-ии III≤8 мол. % I имеет чисто красный цвет, который в интервале 8—30 мол. % III изменяется в зеленый. Максимум поглощения в интервале 100—8 мол. % III смещается от 6000 к 5350 А и далее не смещается. Кристаллы всех составов обнаруживают термохромию, т. е. обратимое изменение цвета при изменении т-ры. В точке перехода окраска серая. Т-ра перехода линейно возрастает от —200 до +500° в интервале составов ~55—8 мол. % III и далее резко возрастает. Все кристаллы имеют решетку типа корунда, параметры *a* и *c* которой постоянны в интервале от 0 до ~8 мол. % III, а далее возрастают по закону Вегарда. Отношение *c* : *a* практически постоянно во всем интервале составов, что указывает на постоянство кристаллографич. системы. Рентгенографич. и пикнометрич. плотности быстро возрастают в интервале 0—8 мол. % III и далее более медленно и линейно увеличиваются с конц-ией III. Обе плотности изменяются параллельно и вторая всегда несколько меньше первой, повидимому, из-за мозаичности кристаллитов. Скорость восстановления Cr^{3+} в I до металлич. Cr в струе H_2 при 1300° резко уменьшается при конц-ии III меньше 8 мол. %. Все кристаллы парамагнитны; парамагнитная восприимчивость χ на *г-атом* Cr сначала быстро убывает с ростом конц-ии III, а, начиная с 30 мол. % III, убывает медленно и линейно. Наблюдаемые изменения свойств приписаны существованию двух состояний ионов Cr^{3+} в решетке I: при малых конц-иях ионы Cr^{3+} изолированы друг от друга и имеют параллельные спины; при больших конц-иях происходит спаривание электронов соседних ионов Cr^{3+}. Расчет показывает, что при 30 мол. % III доля изолированных ионов $Cr^{3+}<1\%$. Свойства кристаллов определяются относительными кол-вами изолированных и находящихся рядом ионов Cr^{3+}. А. Х.

31792. **Последействие всестороннего сжатия на центры окраски в NaCl.** Кияма, Миномура, Оура (The after-effect of hydrostatic pressure on the color centers in NaCl. Kiyama Ryo, Minomura Shigeru, Oura Masahiro). Rev. Phys. Chem., Japan, 1954, **24**, № 2, 61—66 (англ.)

Исследовано влияние т-ры электролиза *t* (570—790°) и остаточной деформации после всестороннего сжатия (48 час. при 7500 *атм*) окрашенных монокристаллов NaCl на положение и форму полос поглощения. Кристаллы окрашивали из точечных нихромовых или Pt-катодов и либо быстро охлаждали до комнатной т-ры, либо сначала выдерживали 10 или 80 мин. при *t*. Спектры промеряли при 10—20°. При *t* = 570° (Pt-катод, быстрое охлаждение) наблюдаются полосы при 227,4, 287, 556 и 725 *м*μ, которые смещаются в сторону длинных волн с ростом *t*. При *t* = 650° (те же условия опыта) наблюдается резкая полоса при 620 *м*μ и слабый горб при 461 *м*μ; с ростом *t* до 790° полоса при 620 *м*μ смещается к 670 *м*μ, одновременно ослабляясь и превращаясь в горб, а горб при 461 *м*μ смещается и усиливается в полосу при 477 *м*μ. При *t* = 650° нихромовый катод создает полосы при 466 и 568 *м*μ, которые при повышении *t* ведут себя так же, как в случае Pt-катода. 10-минутное выдерживание при *t* сильно изменяет вид спектра и создает интенсивные коротковолновые полосы, отсутствующие в случае нихромового катода и поэтому приписанные Pt. Полосы при 461—466 *м*μ (*t* = 650°) приписаны *F*-центрам, полосы при 556 *м*μ и более длинноволновые — колл. Na. Смещение *F*-полос с ростом *t* объяснено «замораживанием» расширенных при высоких *t* вакантных узлов. Смещение колл. полос приписано увеличению размеров колл. частиц. Сжатие кристалла вызывает коротковолновое смещение всех полос. В случае *F*-полос оно объяснено уменьшением радиуса потенциальной ямы вакансий. А. Х.

31793. **Исследование термолюминесценции ZnS-фосфоров в вакууме.** Ньюмарк, Фаянс, Франкл (Thermoluminescence measurements of ZnS phosphors in vacuo. Neumark G., Fajans J., Frankl D. R.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1553 (англ.)

В связи с обнаружением поверхностных уровней захвата, обусловленных газами, адсорбированными на кристаллах CdS и ZnS (РЖХим, 1954, 37388; 1956, 24936), исследовано существование таких уровней у порошкообразных фосфóров на основе ZnS. Фосфóр помещали на дно цилиндрич. камеры, нижняя часть которой охлаждалась до ~77° K; в верхней части находилось кварцевое или пирексовое окошко для возбуждения (3650 А) и снятия кривых термовысвечивания. В случае камеры из кварца или пирекса термолюминесценция ZnS-Cu и ZnS-Ag одинакова при давл. 10^{-8}—10^{-9} *мм* рт. ст. и при нескольких *мм* рт. ст. Образец ZnS-(Cu, Co) дает одинаковые кривые термовысвечивания в атмосфере паров SO_2, H_2O и на воздухе при давл. ~0,1—0,5 *мм* рт. ст. В случае медной или дуралевой камеры пики свечения при давл. $<10^{-3}$—

10^{-4} *мм* рт. ст. часто значительно слабее, чем при давл. $>10^{-1}$ *мм* рт. ст. Расчет показывает, что при низкой лучеиспускательной способности камеры (металлы) т-ра поверхности плохопроводящего порошка фосфóра значительно выше т-ры камеры. При повышенных давлениях газа теплопроводность порошка повышается и т-ры уравниваются. На этом основании сделан вывод, что наблюдаемое в металлич. камерах уменьшение яркости свечения с уменьшением давления обусловлено уменьшением числа локализованных электронов при возрастании т-ры во время возбуждения и что поверхностные уровни на порошкообразных фосфóрах ZnS не наблюдаются. Ч. М.

31794. **Ионная проводимость некоторых азидов металлов. Джейкобс, Томпкинс** (Ionic conductance of some solid metallic azides. Jacobs P. W. M., Tompkins F. C.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1445—1447 (англ.)

Методом, описанным ранее (РЖХим, 1956, 7229), измерена уд. электропроводность σ азидов щел. и щел.-зем. металлов. Все азиды подчиняются ур-нию $\lg\sigma = \lg A - E/2{,}303RT$. Исследованный интервал т-р, постоянная $\lg A$ и энергия активации E (*ккал/моль*) соответственно равны: LiN_3 300—370; 0,840; 19,1; NaN_3 375—490; 0,490; 25,0; KN_3 390—500; 4,59; 30,1; CaN_6 290—370; —9,56; 5,3; SrN_6 300—380; —10,70; 5,1; BaN_6 295—380; —5,99; 11,6. Для KN_3 имеется, кроме того, еще одно низкотемпературное значение E_1 (4,5 *ккал/моль*). Результаты анализируются, исходя из предположения, что азиды щел. металлов являются преимущественно катионными проводниками и что переносчиками тока служат катионные вакансии. В результате сопоставления с известными данными по низко- и высокотемпературным энергиям активации проводимости галогенидов щел. металлов и теоретич. расчета E_1 для KN_3 (E_1=20,5 *ккал/моль*) сделан вывод, что измеренные значения E для азидов щел. металлов относятся к высокотемпературной характеристич. проводимости и что измеренное E_1 для KN_3 (4,5 *ккал/моль*) не является энергией активации структурно-чувствительной объемной миграции катионных вакансий в духе Коха и Вагнера (Koch E., Wagner C., Z. phys. Chem., 1937, **B38**, 295). Сделан вывод, что величина 4,5 *ккал/моль* характеризует подвижность поверхностных вакансий и что низкие значения E для азидов Ca, Sr и Ba также относятся к поверхностной проводимости. Рассмотрены возможные причины отсутствия области объемной структурно-чувствительной проводимости на графике $\lg\sigma = f(1/T)$. Существование поверхностной проводимости подтверждается согласием между конц-иями вакансий на поверхности, вычисленными из данных по проводимости и по скорости фотолиза KN_3 (Proc. Roy. Soc., 1952, **A215**, 254). KN_3, осажденный из р-ров, содержащих ионы CO_2^{2-}, обладает пониженной σ, что приписано адсорбции CO_2^{2-} на поверхности, увеличению конц-ии анионных и уменьш. конц-ии катионных вакансий. А. Х.

31795. **Электрические и оптические свойства теллурида серебра Ag_2Te. Аппель** (Über elektrische und optische Eigenschaften des Silbertellurids Ag_2Te. Appel Joachim), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 7, 530—541 (нем.)

Сплавы Ag-Te получали сплавлением спектрально чистых Ag и Te в высоком вакууме и последующим 6-часовым отжигом при т-ре, близкой к т-ре плавления. Полученные таким методом прутки Ag_2Te были вполне однородны и не были столь хрупки, как это обычно свойственно интерметаллич. соединениям. Фазовое превращение β-$Ag_2Te \rightleftarrows \alpha$-$Ag_2Te$, происходящее при 150°, вызывает сильное изменение электрич. свойств. Исследование температурной зависимости проводимости и эффекта Холла на стехиометрич. n-проводящих образцах низкотемпературной модификации (β-Ag_2Te) показывает, что в β-Ag_2Te имеет место ковалентная металлич. связь. Примеси Ge, Sn и Sb сильно изменяют конц-ию и подвижность носителей заряда. Характер этого изменения подтверждает природу связи в β-Ag_2Te и указывает на наличие ковалентной составляющей в α-Ag_2Te. Характерное для превращения $\beta \rightleftarrows \alpha$ изменение электрич. свойств наблюдается для всех сплавов состава от Ag_2Te до Ag_5Te_3 и не наблюдается для Ag_3Te_2 и AgTe. В стехиометрич. α-Ag_2Te имеет место электронная проводимость. Избыток Te связывает электроны и вызывает резкое уменьшение электронной проводимости. Одновременно вследствие появления Ag-вакансий появляется ионная проводимость, которая начинает уменьшаться при избытке Te $>$5 вес. %. Измерены пропускание и отражение тонких пленок β-Ag_2Te на кварце и NaCl в интервале 1—13μ. Из длинноволновой границы поглощения определено, что ширина запрещенной зоны β-Ag_2Te равна 0,67 *эв*. Показатель преломления $n_\infty = 3{,}4$. Ч. М.

31796. **Природа доноров в слоях окислов. Вычисление их энергии ионизации. Ортюзи** (La nature des donneurs à l'intérieur des couches d'oxydes. Calcul de leur énergie de dissociation. Ortusi J.), Vide, 1954, **9**, № 52—53, 100—105 (франц.)

В результате теоретич. анализа эксперим. данных предложена модель полупроводниковых окислов Ba, Ca и Sr. До активации слой окисла является собственным ионным полупроводником, содержащим дефекты по Шоттки. Небольшая дырочная проводимость обусловлена низкой конц-ией акцепторов, сосредоточенных вокруг искажений кристаллич. решетки. После активации слой BaO образует смешанный полупроводник, электронная проводимость которого обусловлена двумя видами доноров: 1-я группа с энергией ионизации 2,3 *эв* состоит из довольно значительного числа F-центров; 2-я группа с энергией ионизации 1,4 *эв* состоит из колл. частиц Ba, образовавшихся по механизму, аналогичному образованию скрытого фотографич. изображения. 2-я группа играет основную роль в явлении эмиссии. Эта модель верна также и для смешанных окислов с избытком Ba. А. Х.

31797. **Электронная структура, инфракрасное поглощение и эффект Холла в теллуре. Каллен** (Electronic structure, infrared absorption, and Hall effect in tellurium. Callen Herbert B.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 3, 518—522 (англ.)

Зонная структура Te устанавливается в связи с его кристаллографич. структурой, причем для упрощения гексагональная решетка заменяется близкой тетрагональной в виде прямых атомных цепочек, расположенных с квадратной симметрией. Характер волновых функций определяется квазистатич. переходом от изолированных атомов к кристаллу, причем сохраняются (для краев зон) правила отбора для оптич. переходов. Степень вырождения p- и d-волновых функций оценивается, исходя из свойств точечных групп, представляющих симметрию кристалла. При этом получает объяснение известная из опыта зависимость положения края поглощения Te от угла между направлением поляризации падающего света и гексагональной осью. Объясняется также опытный факт инверсии знака эффекта Холла с — на + при 230° в Te: при повышении т-ры средняя подвижность электронов в d-полосе падает ввиду обогащения электронами верхней части полосы, где их подвижность меньше. Рассмотрено влияние т-ры и давления на зонную структуру и указано возможное влияние давления на т-ру инверсии эффекта Холла. М. Н.

31798. **К микроскопической теории диэлектрических свойств титаната бария. Глауберман А. Е.,**

Доповіді та повідомлення Львівськ. ун-ту, 1955, № 5, Ч. 2, 69—71

Показано, что в физ. модели $BaTiO_3$ смещение иона Ti^{4+} из центра ячейки в сторону одного из ионов O^{2-} является следствием тетрагональности ячейки ниже т-ры Кюри. В тетрагональной ячейке, полученной путем растяжения 3-атомной модели куб. ячейки, в которой на одной оси расположены ионы O^{2-}, а посредине между ними — ион T^{4+}, средний потенциальный минимум, характерный для куб. ячейки, заменяется двумя боковыми минимумами, разделенными потенциальным барьером и расположенными вблизи ионов O^{2-}. Задача приобретает черты «одномерности». При таком подходе домен может трактоваться как определенная «напряженная» область с растяжением в данном направлении. Высказано предположение, что это представление согласуется с электромеханич. свойствами $BaTiO_3$, зависимостью т-ры Кюри от напряженного состояния кристалла и т. д. Н. К.

31799. **Высокотемпературная восприимчивость решетки постоянных диполей. Скейф** (The high temperature susceptibility of a lattice of permanent dipoles. Scaife B. K. P.), Philos. Mag., 1955, **46**, № 379, 903—910 (англ.)

Обсуждается задача о поляризации системы правильно расположенных постоянных диполей в постоянном внешнем поле. Показано, что в случае решетки тетрагональной симметрии разложение восприимчивости в ряд по величине $\psi = (4\pi N\mu^2/3VkT)$, справедливое при высоких т-рах, имеет вид $\varepsilon - 1 = \psi + {}^1/_3\psi^2 + ({}^1/_9 - B)\psi^3 + \ldots$, где $B = 2(V/4\pi N)^2 \Sigma_{i \neq k}^{N} R_{ik}^{-6}$. Здесь V и N — объем и число диполей в выбранном большом участке решетки, μ — момент одного диполя, R_{ik} — расстояние между узлами решетки. Показано, что этот результат не зависит от того, рассматривается ли большой сферич. участок решетки, выделенный в такой же решетке бо́льших размеров, или же изолированный сферич. участок решетки в пустоте. И. Ф.

31800. **Диэлектрические свойства продуктов прокаливания водных окислов Fe (3+). Кольшюттер, Штамм, Кемпф** (Das dielektrische Verhalten der Glühprodukte von Eisen (III)-oxydaquaten. Kohlschütter H. W., Stamm H. H., Kämpf G.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **278**, № 5—6, 270—273 (нем.)

Исследована температурная зависимость в интервале от —60 до +40° диэлектрич. проницаемости ε компактно-дисперсных водн. окислов Fe (3+) с различным содержанием H_2O. Установлено, что в результате обезвоживания температурный коэфф. $d\varepsilon/dt$ уменьшается (вследствие уменьшения содержания подвижной H_2O) и из положительного становится отрицательным. У обезвоженного прокаливанием на воздухе при 800° образца Fe_2O_3 $d\varepsilon/dt$ положителен вследствие частичного восстановления; после окисления путем прокаливания при 700° в O_2 $d\varepsilon/dt$ снова отрицателен. Пример: для отношений $H_2O:Fe_2O_3$ 3,04, 2,37, 2,06, 1,88, 0 (800°, воздух) и 0 (700°, O_2) $d\varepsilon/dt$ ($\cdot 10^7$) равен соответственно +33,2, +12,2, 0, —3,7, +37,7 и —5,6. Для продуктов прокаливания, обладающих полупроводниковыми свойствами (Fe_3O_4, ZnO) $d\varepsilon/dt$ положителен. А. Х.

31801. **Полупроводники. Штёкман** (Halbleiter. Stöckmann F.), Fortschr. Mineral., 1954, **33**, № 1, 1—111 (нем.)

Обзор. Библ. 185 назв. А. Х.

31802. **Полупроводниковые свойства смешанных кристаллов со структурой перовскита. Йонкер** (Semiconducting properties of mixed crystals with perovskite structure. Jonker G. H.), Physica, 1954, **20**, № 11, 1118—1122 (англ.)

Приводятся сопротивления смешанных кристаллов со структурой перовскита $(La_{1-x}Sr_x)(Mn^{3+}_{1-x}Mn^{4+}_x)O_3$, $(La_{1-x}Sr_x)\cdot(Fe^{3+}_{1-x}Fe^{4+}_x)O_3$, $(La_{0,85}Ba_{0,15})(Mn_{1-x}Cr_x)O_3$, $(La_{0,85}Ba_{0,15})\cdot(Mn_{1-x}Fe_x)O_3$ и $(La_{0,85}Ba_{0,15})(Cr_{1-x}Fe_x)O_3$ в зависимости от x. Полупроводниковые свойства объяснены присутствием ионов одного и того же металла в различных валентных состояниях. Резкий максимум сопротивления для $(La_{0,85}Ba_{0,15})(Mn_{1-x}Fe_x)O_3$ при $x = 0,85$ приписан переходу от проводимости, обусловленной обменом электронов между ионами Mn^{3+} и Mn^{4+} (Mn-проводимость), к проводимости, связанной с ионами Fe^{3+} и Fe^{4+} (Fe-проводимость). Дана зависимость конц-ии ионов Mn^{3+}, Mn^{4+}, Fe^{3+} и Fe^{4+} в $(La_{0,85}Ba_{0,15}) \times (Mn_{1-x}Fe_x)O_3$ от x. Приведены фазовая диаграмма $(La_{1-x}Sr_x)(Mn_{1-y}Fe_y)O_3$, на которой разделены области Mn-Fe-проводимости, и часть фазовой диаграммы (La, Sr)(Cr, Mn, Fe)O_3 при отношении La : Sr = 80 : 20, на которой разделены области Mn-, Cr- и Fe-проводимостей. В. Б.

31803. **Добавочная проводимость HgJ_2 под действием рентгеновских лучей. Чепур Д. В., Петрусевич В. А.**, Ж. техн. физики, 1955, **25**, № 9, 1523—1529

Обнаружена высокая фотоэлектрич. чувствительность (ФЧ) красной модификации HgJ_2 к рентгеновским лучам. Форма кривой зависимости фототока от интенсивности рентгеновского пучка не изменяется в интервале от +125 до —180°. ФЧ и темновой ток увеличиваются с ростом т-ры. Превращение красной модификации HgJ_2 в желтую при 130° сопровождается практически полной потерей ФЧ. ФЧ возрастает с увеличением жесткости рентгеновских лучей. Носителями фототока являются электроны. Фотосопротивления из HgJ_2 малоинерционны (время релаксации ~0,001 сек.). Облучение образцов HgJ_2 ИК-лучами не влияет на ФЧ, а подсветка видимым светом увеличивает ее в несколько раз. При облучении видимым светом или рентгеновскими лучами развивается фото-э. д. с. в несколько десятых вольта. Различные хим. воздействия сильно влияют на ФЧ. Примесь Te сильно повышает ФЧ. Ч. М.

31804. **Диэлектрическая проницаемость японского угля. Миясита, Миура, Хигаси** (The dielectric constant of Japanese coal. Miyasita Isao, Miura Ryoiti, Higasi Keniti). Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 2, 147—148 (англ.)

Предварительное сообщение. См. РЖФиз, 1956, 7362.

31805. **Сопротивление тонких сублимированных металлических слоев между 0° и —135°. Ульрих** (Über das Widerstandsverhalten dünner aufgedampfter Metallschichten zwischen 0 und —135°C. Üllrich Hans), Wiss. Z. Martin-Luther-Univ. Halle-Wittenberg. Math.-naturwiss. Reihe, 1954—1955, **4**, № 4, 811—816 (нем.)

С целью выбора материала для изготовления высокочувствительного болометра измерен дифференциальный температурный коэфф. сопротивления $\beta = dR/RdT$ тонких слоев Au, Ag, Sb, Bi и Te в интервале т-р от 0° до —135°. Результаты представлены графически. У Au, Ag и Sb β медленно возрастает с уменьшением т-ры, оставаясь весьма малым по величине (~10^{-3} град$^{-1}$). У Te сопротивление возрастает, а β резко падает с уменьшением т-ры. У Bi при т-ре < —100° β резко возрастает. Сделан вывод, что практич. интерес представляют только слои Bi. У всех металлов, исключая Te, β тонких слоев при 0° меньше, чем у массивных металлов. Ч. М.

31806. Электроплавление: новое явление, наблюдаемое при фазовых переходах в диэлектрике под влиянием электрического поля. Коста-Рибейру (Electro-fusion: a new phenomenon observed in the phase changes of dielectrics under the influence of an electric field. Costa Ribeiro J.), Anais Acad. brasileira cienc., 1954, **26**, № 2, 349—355 (англ.)
См. РЖФиз, 1956, 7349.

31807. Плавление диэлектрика, вызываемое полем. Гросс (Field-induced melting of dielectrics. Gross B.), Anais Acad. brasileira cienc., 1954, **26**, № 2, 289—291 (англ.)
См. РЖФиз, 1956, 7348.

31808. Перегруппировка электронов в германии. Хасигути (ゲルマニウムと轉位. 橋口隆吉), ·金屬・ Киндзоку, Metals, 1954, **24**, № 11, 892 (япон.)
Установлено, что при мозаичной структуре Ge наблюдается сильное искажение кристаллич. решетки и перегруппировка электронов вдоль плоскостей скольжения. Это уменьшает время жизни носителей тока в Ge. А. Ш.

31809. Новые исследования по пьезоэлектричеству. Желудев И. С., Вестн. АН СССР, 1955, № 5, 97—98
Сообщение о втором совещании по пьезоэлектричеству, организованном Ин-том кристаллографии АН СССР 26—29 апреля 1955 г. Н. К.

31810. Фотоэмиссия полупроводников, их энергетическая структура и некоторые процессы кинетики электронов. Суботович (Fotoemisja z półprzewodników a ich struktura energetyczny i niektóre procesy kinetyki elektronów. Subotowicz Mieczysław), Postępy fiz., 1955, **6**, № 4, 402—422 (польск.)
Обзор. Библ. 26 назв. О. Г.

31811. Об определении диэлектрической постоянной сверхпроводников. Азбель М. Я., Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **29**, № 5, 705—707

31812. Вырождение электронного газа в полупроводниках. Самойлович А. Г., Коренблит Л. Л., Успехи физ. наук, 1955, **57**, № 4, 577—630
Обзор. Библ. 42 назв. В. Г.

31813. Собственные частоты и нормальные колебания щелочно-галоидных кристаллов для предельно длинных волн. Толпыго К. Б., Тр. Ин-та физики АН УССР, 1955, вып. 6, 102—131
На основе предложенной ранее (Ж. эксперим. и теор. физики, 1950, **20**, 497; РЖХим, 1955, 48366) теории кристаллич. решеток, построенных из деформируемых ионов, рассчитаны собственные частоты и амплитуды поперечных и продольных оптич. колебаний кристаллов типа NaCl (LiF, NaCl, KCl, KBr). Расчет теплоемкостей кристаллов при низких т-рах с учетом зависимости скорости звука от направления волнового вектора хорошо согласуется с опытом в случае KCl. Рассмотрены причины расхождений для NaCl, LiF и KBr. Найдена величина дипольного момента акустич. колебаний. А. Х.

31814. Электронная эмиссия с поверхностей металлов после механической обработки. Лофф, Ретер (Die Elektronenemission von Metalloberflächen nach mechanischer Bearbeitung. Lohff J., Raether H.), Z. Phys., 1955, **142**, № 3, 310—320 (нем.)
Исследована обнаруженная ранее (Kramer J., Z. Phys., 1952, **133**, 629) эмиссия электронов со свежеобработанных поверхностей металлов в вакуум. Результаты при обработке стальной щеткой. Fe, Ni, Zn, Cu, Au, Ag и Pt не обнаруживают эмиссии либо обнаруживают весьма слабую и быстро спадающую эмиссию (через 10 сек. ток эмиссии $I = 2$ *э/сек см²*). Металлы первых групп периодической системы обнаруживают интенсивную эмиссию, спадающую по закону $I = Gt^{-x}$, где C и x постоянные. Величина I изменяется в том же порядке, что и хим. активность металлов как для элементов различных групп, так и для элементов одной группы: $Na > Ca > Al > Pb$ и $Ca > Mg > Be$. На этом основании сделан вывод, что эмиссия обусловлена окислением поверхности металлов. Это подтверждается отсутствием эмиссии у более «благородных» металлов и ее появление у Zn и Fe при увеличении давления O_2. Спадание эмиссии объяснено нарастанием окисного слоя. После обработки наждачной бумагой Fe,Cu и Au дают примерно одинаковый I, спадающий по закону $I \cdot t = \text{const} \approx 2 \cdot 10^2$ *э/см²*, а эмиссия самой наждачной бумаги спадает по тому же закону $I \cdot t \approx 6 \cdot 10^3$ *э/см²*. На этом основании эмиссия Fe, Cu и Au приписана частицам наждака на поверхности металла. А. Х.

31815. Теория диэлектрической релаксации одноосного ротатора в кристаллическом поле. Гофман, Пфейффер (Theory of dielectric relaxation for a single-axis rotator in a crystalline field. Hoffman John D., Pfeiffer Heinz G.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 1, 132—141 (англ.)
Предложен детальный метод расчета времени релаксации τ одноосного полярного ротатора, который, вращаясь вокруг своей оси, может занимать несколько определенных положений. Расчет основан на предположении, что единственным элементарным актом является вращательный «прыжок» диполя в соседнее положение (гипотеза «единственного прыжка»). Рассмотрено 2 случая: а) когда все положения эквивалентны, т. е. все потенциальные ямы, соответствующие устойчивым положениям, имеют одинаковую глубину w, и б) когда одно положение является более устойчивым по сравнению с остальными, т. е. соответствующая потенциальная яма имеет глубину $v > w$. В. С.

31816. Вычисление распределения времен релаксации для одноосного ротатора на основе гипотезы «произвольных скачков». Гофман (Calculation of the distribution of relaxation times for a single-axis rotator using the random-jump hypothesis. Hoffman John D.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 1, 156—157 (англ.)
Вычислено распределение времен релаксации одноосного полярного ротатора для случая, когда диполь переходит не в единственное положение (см. пред. реф.), а в любое устойчивое положение (гипотеза «произвольных скачков»). Для модели трех устойчивых положений гипотезы единственного и произвольных скачков дают одинаковые результаты. Когда число возможных положений $\geqslant 4$ и одно из них более устойчиво, последняя гипотеза приводит к существованию двух времен релаксации, тогда как первая гипотеза приводит к набору времен релаксации. В. С.

31817. Об аномалии диэлектрических свойств нормальных высших спиртов. Асаи, Еда, Яманака (On the anomaly of the dielectric properties of *n*-higher alcohols. Asai Kenjiro, Yoda Eiji, Yamanaka Sueo), J. Phys. Soc. Japan, 1955, **10**, № 8, 634—642 (англ.)
С целью исследования причин аномально высокого значения диэлектрич. проницаемости ε нормальных высших спиртов измерены температурная зависимость проводимости σ в постоянном и переменном поле и ε цетилового (I) и октадецилового (II) спиртов в области частот 30 *гц* — 5 *кгц*. Частотная характеристика ε I и II измерена для фаз α, β и жидкой. Для последней ε почти не зависит от частоты. Наибольшая зависимость ε от частоты найдена для α-фазы (в области 30 *гц* — 1 *кгц*). Фазовый переход $\alpha \to \beta_2$ не наблюдается. Температурный ход σ на переменном токе близок к ходу ε. Сделан вывод, что в α-фазе молекулы спирта соединены водородными связями, образуя O—H сетку, и согласованно вращаются относительно своих длинных

осей. Высокая σ обусловлена движением протонов в электрич. поле, что обусловливает высокие кажущиеся значения ε. Перенос протонов осуществляется по схеме $H^+O(R) - H \ldots O(R) - H \ldots O(R) - H \rightarrow H - O(R) \ldots H - O(R) \ldots H - O(R)H^+$. Независимо от указанного механизма переноса протонов имеет место свободная миграция ионов и наблюдаемая σ является суммой этих двух родов тока. В β_1-фазе молекулярное вращение прекращается и молекулы фиксированы в решетке под действием межмолекулярных сил, превосходящих внешнее электрич. поле. А. З.

31818. Полупроводники и шкала электроотрицательностей. Гудман (Semiconducting compounds and the scale of electronegativities. Goodman C. H. L.), Proc. Phys. Soc., 1954, **B67**, № 3, 258—259 (англ.)

Ранее было показано (Welker H., Z. Naturforsch., 1952, **7a**, 744; РЖХим, 1956, 15450), что подвижность электронов в кристаллах со структурой цинковой обманки или алмаза зависит от степени ионного характера связей, понижаясь при увеличении последней. Автор показал, что аналогичная связь наблюдается между разностью электроотрицательностей ΔX атомов, входящих в состав полупроводниковых бинарных соединений II—VI и III—V и шириной запрещенной зоны ΔE: последняя меняется приблизительно симбатно ходу ΔX в ряду соединений. Вопреки мнению Велкера показано, что соединения элементов II и VI групп обладают высокой подвижностью электронов в соответствии с низкими значениями ΔX. Предсказаны свойства (ΔE, подвижности) некоторых полупроводниковых соединений II—IV и III—V. В. А.

31819. Полупроводниковые свойства алмаза типа II б. Кастерс (Semiconductivity of a type II *b* diamond. Custers J. F. H.), Nature, 1955, **176**, № 4473, 173—174 (англ.)

Исследованы полупроводниковые свойства алмазов типа II б (РЖХим, 1955, 1747). В интервале 291,9—323,1°К температурная зависимость проводимости σ описывается ур-нием: $\sigma = A \exp(-W/2kT)$, где W — энергетич. зазор между уровнями дефектов решетки и зоной проводимости (или, возможно, валентной зоной) равен 0,7 *эв*. Ширина запрещенной зоны в области собственной проводимости равна 6 *эв*. При понижении т-ры от 323,1°К наблюдается гистерезис проводимости, однако со временем исходное состояние алмаза полностью восстанавливается, что указывает на чисто электронную природу проводимости. Точечный контакт алмаз — металл обладает выпрямляющими свойствами: при 5*в* и 200° С $I_{пропускное} = 100$ μ*a*, $I_{запорное} = 0$. Найдено, что все голубые алмазы принадлежат к типу II б. В них обнаружена только примесь Si. Так как Si 4-валентен и едва ли может служить донором или акцептором, то автор полагает, что полупроводниковые свойства алмаза обусловлены дефектами решетки. Измерения постоянной Холла указывают на проводимость *p*-типа в интервале от —40 до +60° С; энергия активации 0,35 *эв*. А. Х.

31820. О механизме образования анодных слоев в формующихся диэлектриках. Першиц Я. Н., Ж. эксперим. и теор. физики, 1955, **29**, № 3, 362—368

Продолжено (Ж. эксперим. и теор. физики 1947, **17**, 251; РЖФиз, 1956, 1112) исследование образования прианодного «запорного» слоя при электролизе диэлектриков. Исследование электрич. характеристик этого слоя в стекле показывает, что характер приэлектродных явлений одинаков для этого и ранее изученных диэлектриков. Эти явления нельзя объяснить простым некомпенсированным движением катионов, приводящим к обеднению прианодного слоя катионами (Warburg E., Wied. Ann., 1884, **21**, 622). По мнению автора, в приэлектродных процессах участвуют также и анионы. Особая роль приписана кислороду, выделяющемуся на аноде при электролизе. В стекле у анода предполагается р-ция: $Na_2SiO_3 \rightarrow 2Na^+ + SiO_2 + O^{2-}$. Ч. М.

31821. Фотоэлектрические свойства некоторых соединений со структурой цинковой обманки. Горюнова Н. А., Григорьева В. С., Коноваленко Б. М., Рывкин С. М., Ж. техн. физики, 1955, 25, № 10, 1675—1682

В интервале длин волн от 0,4 до ~2,0 μ исследовано спектральное распределение фотопроводимости $\sigma_ф$ в бинарных соединениях со структурой цинковой обманки: Ga_2Se_3, Ga_2Te_3, In_2Te_3; в тройных сплавах: $Ga_2Te_3 = ZnTe$, Ga_2Te_3-$3ZnTe$, $Ga_2Te_3 = 9ZnTe$, и в бинарных соединениях с неалмазоподобной структурой: $\beta = Ga_2S_3$ (структура вюрцита), GaSe, GaTe и InSe. Первые три соединения имеют структуру, которая в отличие от обычной ZnS дефектна по отношению к атомам металла, которые распределяются по соответствующим узлам статистически, занимая только $^2/_3$ имеющихся мест. Приведены спектральные кривые $\sigma_ф$ для всех в-в. Все они имеют более или менее резкий максимум чувствительности. Из положения длинноволновой границы $\sigma_ф$ вычислена ширина запрещенной зоны ΔE. Для приведенных в-в (в указанном порядке) получены следующие значения ΔE (в *эв*), уд. сопротивления (в *ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$) и чувствительности в максимуме (в относительных единицах): 1,75 — 1,9, $10^{-8} - 10^{-9}$, 0,004 — 0,02; 1,08 — 1,11, $1 - 5 \cdot 10^{-7}$, 0,02 — 0,04; 0,95 — 1,02, $10^{-5} - 10^{-6}$, 0,01 — 1; 1,22, $\sim 10^{-4}$, 0,2; 1,3 — 1,4, $2 - 5 \cdot 10^{-5}$, 0,2 — 4,0; 1,6, $\sim 10^{-8}$, 0,001 — 0,005; 2,48, $\sim 10^{-9}$, 0,001 — 0,004; 1,95, $5 \cdot 10^{-4} - 10^{-3}$, 25 — 50; 1,38 — 1,48, $1 - 5 \cdot 10^{-3}$, 10 — 100; 1,05, $1 - 2 \cdot 10^{-4}$, ~4 (парные значения указывают колебания для различных образцов). Указано, что усиление ионного характера связи, т. е. увеличение разности электроотрицательности компонентов соединения должно приводить к увеличению ΔE. Это действительно наблюдается в рядах бинарных соединений и тройных сплавов. По величине ΔE Ga_2Te_3, Ga_2S_3, Ga_2Se_3 и In_2Te_3 располагаются между соответствующими изоэлектронными в-вами $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^{V}$. Ч. М.

31822. Ферромагнитное резонансное поглощение в сильно анизотропном кристалле $BaFe_{12}O_{19}$. Смит, Бельерс (Ferromagnetic resonance absorption in $BaFe_{12}O_{19}$, a highly anisotropic crystal. Smit J., Beljers H. G.), Philips Res. Repts, 1955, **10**, № 2, 113—130 (англ.; рез. франц., нем.)

Исследовался ферромагнитный резонанс в гексагональных монокристаллах $BaFe_{12}O_{19}$ на частоте 24 000 *Мгц*. В согласии с проведенным авторами теоретич. расчетом, учитывающим влияние на резонансную частоту магнитной анизотропии и структуры ферромагнитных областей, измерения при —196, 20, 112, 155 и 200° показали, что при низких т-рах резонансный пик для поперечного микроволнового поля не наблюдался; при комнатной т-ре он появлялся, а при более высоких т-рах расщеплялся на 2 пика. Величина *g*-фактора в изученном интервале т-р равна 2 с точностью ±1%. Основываясь на этом результате, авторы предполагают, что в $BaFe_{12}O_{19}$ имеет место только спиновый ферромагнетизм, а анизотропия обязана своим происхождением диполь-дипольному взаимодействию. Л. С.

31823. Магнетохимическое исследование дисперсных систем ферромагнитных соединений. Часть 2. Коэрцитивная сила микроскопических частиц магнетита. Хирата, Отани, Фуэки (強磁性物質分散系の磁氣化學的研究.第2報.四三酸化鉄微小粒子の抗磁力

について. 平田文夫, 大谷杉郎, 笛木賢二), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1954, **22**, № 7, 359—361 (япон.; рез. англ.)

Исследована зависимость размеров частиц магнетита от условий получения магнетита методом Габера и найдено, что размер частиц уменьшается при увеличении скорости перемешивания и увеличивается с повышением т-ры. При оптимальных условиях получены частицы сферич. формы с диам. 0,1—0,5 μ и измерена коэрцитивная сила (КС) частиц. На основании этого сделано заключение, что величина КС обратно пропорциональна диаметру частиц. Найдено, что частицы, полученные в форме игл или под действием магнитного поля напряженностью 2000 *э*, дают более высокое значение КС, чем частицы, полученные по методу Габера. М. П.

31824. Дипольный ферромагнетизм при 0° К. Коэн, Кеффер (Dipolar ferromagnetism at 0° K. Cohen M. H., Keffer F.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 4, 1135—1140 (англ.)

На основе формализма Хольштейна и Примакова (Holstein T., Primakoff H., Phys. Rev., 1940, **58**, 1098) исследована устойчивость ферромагнетизма решетки, состоящей из точечных магнитных диполей. Полученные критерии устойчивости дипольного ферромагнетизма применены к трем простейшим куб. решеткам. Найдено, что в простой куб. решетке дипольный ферромагнетизм невозможен. Ферромагнитное состояние может быть устойчивым или, по крайней мере, метастабильным лишь в куб. гране- и объемноцентрированных решетках. Ш. К.

31825. Некоторые вопросы квантовомеханической теории ферромагнетизма ферритов и антиферромагнетизма. Вонсовский, Сеидов, Бердышев (Unele probleme ale teoriei cuantice a feromagnetismului ferritilor și a antiferomagnetismului. Vonsovski S. V., Seidov I. M., Berdisev A. A.), An. Rom.-Sov. Ser. mat.-fiz., 1955, **9**, № 3, 22—49 (рум.)

См. РЖХим, 1955, 25713, 25714, 25715.

31826. Наблюдение ферромагнитных областей с помощью продольного эффекта Керра. Фаулер, Фрайер (Magnetic domains by the longitudinal Kerr effect. Fowler Charles A., Jr, Fryer Edward M.), Phys. Rev., 1954, **94**, № 1, 52—56 (англ.)

Описан метод наблюдения ферромагнитных областей на поверхности монокристалла сплава Fe-Si, использующий явление вращения плоскости поляризации наклонно падающего на полированную поверхность намагниченного образца света при отражении его от этой поверхности. Метод пригоден для наблюдения изменения структуры ферромагнитных областей при различных переходах, имеющих место в ферромагнетиках. Л. С.

31827. Магнитное превращение в MnBi. Хейкс (Magnetic tranformation in MnBi. Heikes R. R.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 2, 446—447 (англ.)

Путем измерения температурной зависимости магнитного момента насыщения MnBi показано, что при $T_C = 633 \pm 2°$ K самопроизвольная намагниченность сплава резко обращается в нуль. Показано также, что при этой т-ре скачком изменяются параметры решетки MnBi. Значение магнитного момента насыщения при 0° К (получено экстраполяцией) составляет $3{,}9\mu_B$, что согласуется с предположением, что MnBi содержит ионы Mn^{3+}. Измерена магнитная восприимчивость χ высокотемпературной (устойчивой выше T_C) фазы MnBi. Экстраполяцией найдено, что $1/\chi$ обращается в нуль при $440 \pm 10°$K. На этом основании предположено, что высокотемпературная фаза является ферромагнитной с T_C, близкой к 440°К. Образцы этой фазы, полученные закаливанием, действительно обладают спонтанным магнитным моментом, который исчезает при $\sim 470°$K. Ш. К.

31828. Температурная зависимость магнитной восприимчивости натрия и калия. Венкатесварлу, Срираман (Temperature dependence of the magnetic susceptibility of sodium and potassium. Venkateswarlu K., Sriraman S.), Current Sci., 1955, **24**, № 6, 191—192 (англ.)

Методом Кюри измерены уд. магнитные восприимчивости (χ) Na и К в интервале 30—120°. При 30° $\chi_{Na} = 0{,}575 \cdot 10^{-6}$, $\chi_K = 0{,}455 \cdot 10^{-6}$. С приближением к т. пл. χ_{Na} и χ_K медленно увеличиваются, а при т. пл. уменьшаются скачком на небольшую величину. На основе полученных результатов для каждого металла вычислена ширина валентной зоны. В Na и К она равна соответственно 1,59 и 0,98 *эв*. Ш. К.

31829. Магнитные свойства гидрида урана. Грун (Magnetic properties of uranium hydride. Gruen Dieter M.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 9, 1708—1710 (англ.)

Исследованы магнитные свойства β-UH_3 в интервале 63—603° К. Ниже т-ры Кюри $T_C = 173 \pm 2°$ K UH_3 ферромагнитен. Магнитный момент насыщения равен 0,9 μ_B при 78° К. Из температурной зависимости самопроизвольной намагниченности сделан вывод, что носителями магнетизма в UH_3 являются электроны, орбитальные моменты которых связаны. Выше T_C UH_3 парамагнитен. При высоких т-рах магнитная восприимчивость UH_3 следует закону Кюри—Вейсса с $\mu = 2{,}79\mu_B$, и $\Delta = -137°$ K. Ш. К.

31830. Магнитные свойства теллуридов кобальта. Утида, Кондо (テルル化コバルトの磁性. 内田演衣, 近藤久元), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1954, № 79, 92—100 (япон.; рез. англ.)

Исследованы магнитные свойства $CoTe_{1+x}$ в интервале от т-ры жидкого воздуха до 1150°. Результаты показывают, что теллурид с $x=0$ ферромагнитен. Намагниченность при насыщении составляет 0,25 μ_B. При 1003° имеет место магнитный переход, сопровождающийся исчезновением ферромагнетизма. При увеличении x намагниченность уменьшается, и при $x > 1{,}18$ соединение обладает лишь слабым парамагнетизмом, независящим от т-ры. В. Г.

31831. Нейтронографическое исследование магнитной структуры сплавов переходных элементов. Шалл, Уилкинсон (Neutron diffraction studies of the magnetic structure of alloys of transition elements. Shull C. G., Wilkinson M. K.), Phys. Rev., 1955, **97**, № 2, 304—310 (англ.)

Нейтронографически исследована магнитная структура (величины магнитных моментов, магнитного упорядочения и др.) сплавов систем Fe—Cr, Ni—Fe и Co—Cr, а также образцов упорядоченных Ni_3Mn и Ni_3Fe. Образцы готовились из электролитич. металлов сплавлением в вакууме и последующей гомогенизацией при 1300° в токе 95% He + 5% H_2. В результате одновременного определения поперечного сечения диффузного рассеяния неполяризованных нейтронов при прохождении через сплав и среднего магнитного момента атомов сплава найдены значения магнитных моментов атомов-компонентов сплава и графически выражена зависимость атомных моментов от состава сплава. Для Ni_3Fe степень упорядочения нейтронографически оценена в 0,905, а для Ni_3Mn в 0,9. Р. О.

31832. О выращивании монокристаллов титаната бария. Бенеш, Беднаржова, Шафрата (Příspěvek k pěstování monokrystalů titaničitanu barnatého. Beneš Josef, Bednářová Vendulka,

Šafrata Stanislav), Československ. časop. fys., 1955, 5, № 5, 560—567 (чеш.)

Исследовано получение $BaTiO_3$ при использовании в качестве флюсов соды, поташа и $BaCl_2$. Лучшие результаты получены с $BaCl_2$. Кристаллы имеют псевдокубич. форму и растут довольно быстро. При этом способе, кроме данных о молярном соотношении компонентов, материале тигля, атмосфере, максим. т-ре нагрева и скорости охлаждения, необходимо знать время нагрева и форму тигля, в котором выращиваются кристаллы. К. А.

31833. **Получение и свойства больших монокристаллов титаната стронция. Меркер** (Synthesis and properties of large single crystals of strontium titanate. Merker Leon), Mining Engng, 1955, **7**, № 7, 645—648 (англ.)

Разработан процесс плавки в пламени H_2-O_2, с помощью которого могут быть получены прозрачные бесцветные монокристаллы $SrTiO_3$ (I) со следующими физ. свойствами: система куб. $a_0 = 3{,}90$А; показатель преломления $n_C = 2{,}380$, $n_D = 2{,}409$, $n_F = 2{,}488$; дисперсия $(n_F - n_C) = 0{,}108$; область пропускания от 0,395 до $>1{,}7$ μ; крит. угол 24°32″; оптич. анизотропии не наблюдается; уд. в 5,122 (теоретич. 5,124); твердость по Моосу 6 — 6,5; т. пл. 2080°; диэлектрич. проницаемость (100 *кгц*) 310; тангенс угла потерь (100 *кгц*) $3 \cdot 10^{-4}$. Получены кристаллы длиной до 35 *мм* и диам. до 15 *мм*. Г. Т.

31834. **Методы получения металлических монокристаллов. Фудзивара** (金屬單結晶の製作法. 藤原武夫), 日本物理學會誌, Нихон буцури гаккаиси, Proc. Phys. Soc., Japan, 1955, **10**, № 10, 355—364 (япон.)

Обзор. Библ. 46 назв. В. Г.

31835. **Методы получения неметаллических монокристаллов. Утида, Марутакэ, Савагути, Фунаги, Кикути** (非金屬單結晶の作り方. 内田洋一, 丸竹正一, 澤口悦郎, 舟木好右衞門, 菊池誠), 日本物理學會誌, Нихон буцури гаккайси, Proc. Phys. Soc., Japan, 1955, **10**, № 10, 345—355 (япон.)

Обзор. Библ. 27 назв. В. Г.

31836. **Величина поверхности, длина ребер и число вершин в кристаллических агрегатах с беспорядочным расположением ядер кристаллизации. Мейеринг** (Interface area, edge length, and number of vertices in crystal aggregates with random nucleation. Meijering J. L.), Philips Res. Repts., 1953, **8**, № 4, 270—290 (англ.; рез. франц., нем.)

Теоретический расчет, произведенный на основе двух моделей. По первой из них рост кристаллов происходит одновременно и изотропно из беспорядочно распределенных ядер; по второй — ядра появляются неодновременно, скорость роста ядер постоянна (Johnson W. A., Mehl R. F., Trans. A. I. M. M. E., 1939, **135**, 416). Э. Г.

31837. **К вопросу о кинетике образования купроксов. Савельева Л. А., Цветков В. П.,** Доповіді та повідомлення Львівськ. ун-та, 1955, вип. 5, ч. 2, 85—87

Изготовление купроксов проводилось путем нагревания дисков из электролитич. меди диам. 1,6 *см* и толщиной 0,7 *мм* в печи сопротивления при т-ре 1100° с последующим охлаждением в воде или в вакууме. С увеличением продолжительности выдержки купроксов в печи (5—60 мин.) наблюдалось постепенное укрупнение зерен. Наблюдения проводились с помощью металлографич. микроскопа и рентгенографически методом задней обратной съемки. Рентгенографически также показано отсутствие напряжений, что подтверждает постепенность роста кристаллов. Путем исследования образцов, выращенных на дисках, вырезанных из медных слитков с различным временем охлаждения или на грани (100) монокристалла Cu, показано, что структура маточной меди не влияет на строение купрокса: текстура роста во всех случаях отсутствовала. Е. Ш.

31838. **Некоторые геометрические соотношения в кристаллах с дислокациями. Най** (Some geometrical relations in dislocated crystals. Nye J. F.), Acta metallurgica, 1953, **1**, № 2, 153—162 (англ.; рез. франц., нем.)

См. РЖМех, 1955, 3355.

31839. **О происхождении винтовых дислокаций в растущих кристаллах. Фишер, Фулман, Серс** (On the origin of screw dislocations in growing crystals. Fisher J. C., Fullman R. L., Sears G. W.), Acta metallurgica, 1954, **2**, № 2, 344—346 (англ.)

Критикуя высказанные ранее предположения о причинах образования винтовых дислокаций при росте кристаллов CdJ_2, автор полагает, что источником винтовых дислокаций является соприкосновение растущей пластинки CdJ_2 с другой такой же пластинкой или с субмикроскопич. кристаллом примеси. Поверхность соприкосновения рассматривается как граница между зернами, которую принято считать источником дислокаций. На основании расчета возможной частоты соприкосновения с частицей примеси вычисляется скорость появления источников роста на растущих кристаллах. М. Ш.

31840. **Винтовые дислокации в тонких прутках. Эшелби** (Screw dislocations in thin rods. Eshelby J. D.), J. Appl. Phys., 1953, **24**, № 2, 716—179 (англ.)

31841. **О мозаичных блоках кристаллического и плавленого кварца. Шишаков Н. А.,** Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 11, 2096

При электронномикроскопическом и рентгенографич. исследованиях частиц, полученных при пептизации силикатного стекла и кристаллич. кварца, обнаружено, что, как и предполагалось ранее (РЖХим, 1955, 52667), их размеры колеблются в пределах 500—2000 А. Они не имеют правильной кристаллич. огранки, хотя кристаллич. структура сохраняется даже у наименьших частиц. Отсутствие правильной огранки мозаичных блоков обусловливает беспорядочное расположение микротрещин кварца, определяющих различные его свойства. В. Г.

31842. **Жидкие включения в искусственном кварце. Бутузов В. П., Икорникова Н. Ю.,** Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 1, 76—77

Исследовались газово-жидкие включения в 10 кристаллах искусств. кварца, выращенных при разных т-рах из р-ров одного состава и при одном коэфф. заполнения автоклава. Отмечено, что включения образуются при выращивании из затравки, представляющей обломок кристалла или кристалл с иррациональными гранями. При определении т-ры гомогенизации газово-жидких включений кристаллы нагревались в электрич. печи сопротивления, имеющей два кварцевых окошечка и помещенной на столик обратного микроскопа. Т-ра нагревания определялась дифференциальной термопарой, «горячий спай» которой находился на расстоянии $\leqslant 3$ *мм* от наблюдаемого включения. Все включения имели т-ру гомогенизации, равную $300 \pm 5°$. Сделаны выводы, что т-ра гомогенизации газово-жидких включений зависит от состава р-ра и коэфф. заполнения автоклава, но не связана с т-рой роста кристалла. Высказано предположение, что т-ра гомогенизации соответствует т-ре, при которой вследствие термич. расширения р-р заполнил объем автоклава. Н. К.

31843. **Основы физического учения о прочности и пластичности кристаллов. Степанов А. В.,** Изв. АН СССР, сер. физ., 1953, **17**, № 3, 271—285

Считая, что дислокационные теории не могут привести к разрешению проблемы прочности и пластич-

ности кристаллов, автор намечает возможные пути решения этой проблемы. Рассматриваются вопросы природы упругой анизотропии и теории упругости неоднородно-периодических или прерывно-периодических сред, механизм пластичности и разрушения упруго-анизотропных сред и механизм пластичности и разрушения кристаллов под действием внешних сил. Указывается, что в атомных системах возможно существование механо-ориентационных процессов. Сущность пластич. деформации кристаллов сводится к эффектам переориентации кристалла или частей кристалла под действием внешних сил, т. е. в определенном проявлении механо-ориентационных процессов. Предполагается, что процессы образования двойников, сдвигов и трещин в кристаллах являются двухстадийными: 1-я стадия — образование зародыша (переориентация); 2-я стадия — развитие этого зародыша, возможное как за счет поворотов, так и за счет смещения границ, т. е. осуществляемое и при подводе бесконечно малых порций энергий, чем могут быть объяснены низкие значения практич. прочности кристаллов, отличающиеся от теоретич. значений. Развитие и рост зародышей приводит к превращению их в видимые сдвиги, трещины, двойники. Автор отмечает, что изложенные соображения являются гипотетическими и требуют дальнейшего изучения и проверки. М. Ш.

31844. Пластическая деформация α-U; двойникование и скольжение. Кан (Plastic deformation of alpha-uranium; twinning and slip. Cahn R. W.), Acta metallurgica, 1953, **1**, № 1, 49—70 (англ.; рез. франц., нем.)

Микроскопически и рентгенографически (метод Лауэ, обратная съемка) исследовалось образование двойников и плоскостей скольжения в деформированных поликристаллич. образцах α-U. Результаты наблюдений объяснены особенностями кристаллич. структуры α-U. И. Р.

31845 Д. Исследование инфракрасного тушения в фосфорах типа сульфида цинка. Ребане К. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Тартуск. ун-т, Тарту, 1955

31846 Д. Теория ионизации ударом и рекомбинации, не сопровождающейся излучением, в изолирующих кристаллах. Теврдт (Theorie der Stossionisation und strahlungslosen Rekombination in isolierenden Kristallen. Teworgt Ludwig. Diss. Math.-naturwiss. F., Münster, 1953, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 15, 949 (нем.)

31847 Д. Изучение сложных проявлений пластической деформации кристаллов. Урусовская А. А. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Ин-т кристаллогр. АН СССР, М., 1955

См. также: Кристаллич. структуры, рентгеногр., электроногр., нейтроногр. исслед. 31939, 32022, 32207, 32208, 32212, 32254, 32256, 33133, 33150. Фаз. превращения, полиморфизм 31928, 31929, 33135. Спектры и др. оптич. св-ва кристаллов 31677, 81684, 31688, 33689, 31693. Рост кристаллов 32109, 83193. Приборы и оборудование 32873, 32874, 32886—32890, 32894—32897, 32921. Др. вопр. 31574, 32009, 32010, 32031, 32033, 32151, 32163, 32679, 32681, 32682, 33141, 33207, 33213, 33261.

ЖИДКОСТИ И АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

31848. Теория квантовой жидкости. Взаимодействие электрон—решетка. Оно (量子流體・電子格子相互作用, 小野周), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1955, № 86, 74—76 (япон.)

Обзорно-дискуссионная статья. Обсуждаются некоторые вопросы теории многих частиц. Библ. 5 назв. Л. Л.

31849. Ответ на критическую заметку В. П. Соломко и С. Д. Равиковича. Поспехов Д. А., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 4, 445—447

Дискуссионная статья (см. РЖХим, 1955, 1788). В. Ц.

31850. Использование парциальных удельных объемов. Нилсен (Use of partial specific volumes. Nielsen Ralph F.), Oil and Gas J., 1953, **52**, № 1, 137 (англ.)

Рассматривается одно из возможных приложений парц. уд. объемов v_i к определению объема жидкой или газовой смеси горючих ископаемых по ее составу. Предложена ф-ла для расчета уд. объема V газовых смесей в функции от давления, т-ры, среднего мол. веса, весовых долей компонентов x_i и эмпирич. параметра, называемого «остатком» и представляющего собой разность между уд. объемом i-го компонента смеси в чистом виде и его фактическом парц. уд. объемом в данной смеси. В случае жидких смесей $V=\Sigma v_i\ x_i$. Расчет V продемонстрирован на примере жидкой и газовой смеси простейших предельных углеводородов (от метана до гексанов). С. Ф.

31851. К вопросу о связи электрической прочности жидких диэлектриков с их физико-химическими свойствами. Воробьев А. А., Калганов А. Ф., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 11, 1942—1944

Авторы считают, что сопоставление электрич. прочности только с плотностью жидкости, проводившееся ранее (РЖХим, 1956, 9486), не дает полного представления о влиянии физ.-хим. свойств диэлектрика на его прочность. Сопоставляя электрич. прочность с рядом других характеристик гомологич. ряда предельных жидких углеводородов, авторы устанавливают, что электрич. прочность уменьшается с увеличением термодинамич. (изобарного) потенциала, характеризующего прочность связи хим. соединения, и увеличивается с ростом величин, характеризующих межмолекулярные связи в жидкостях. Электрич. пробой рассмотренных жидкостей, таким образом, можно считать связанным с преодолением межмолекулярных сил. Отмечается, что зависимость электрич. прочности от теплоты испарения и плотности, в наибольшей степени характеризующих межмолекулярные связи, близка к линейной, тогда как другие кривые имеют неравномерный наклон. В. Ц.

31852. О зависимости между текучестью и поверхностным натяжением жидкостей. Мукхерджи (On the relationship between fluidity and surface tension of liquids. Mukherjee Asoke Kumar), J. Indian Chem. Soc. 1953, **30**, № 10, 670—674 (англ.)

Для установления зависимости между текучестью и поверхностным натяжением жидкости сила взаимодействия между молекулами (внутреннее давление, пропорциональное поверхностному натяжению) выражается через свободный объем жидкости, а последний, как показал автор (J. Indian Chem. Soc., 1951, **28**, 363),— через текучесть. Полученное ур-ние дает линейную зависимость между $\lg\gamma$ и $\lg\eta$ (γ — поверхностное натяжение, η — вязкость жидкости), с коэф., зависящими от природы жидкости. Проведенные опыты подтвердили справедливость ур-ния, показав, что для сходных по природе жидкостей прямые $\lg\gamma$ ($\lg\eta$) параллельны. Е. З.

31853. О зависимости между вязкостью и давлением пара жидкостей. Мукхерджи (On the relationship between viscosity and vapour pressure of liquids. Mukherjee Asoke Kumar), J. Indian Chem. Soc., 1953, **30**, № 10, 725—727 (англ.)

Ур-ние автора (J. Indian Chem. Soc., 1951, 28, 365) сравнивается с ур-нием Клапейрона — Клаузиуса и устанавливается зависимость между вязкостью и давлением пара, которая содержит также функцию т-ры. Ур-ние подтверждено на 20 жидкостях. Е. З.

31854. К расчету термической транспирации. Л я н (On the calculation of thermal transpiration. L i a n g S. C h u), Canad J. Chem., 1955, **33**, № 2, 279—285 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 18686.

31855. Теплопроводность органических жидкостей. К х а р б а н д а (Thermal conductivity of organic liquids. K h a r b a n d a O. P.), Chem. and Process Engng, 1954, **35**, № 12, 385—387 (англ.)

На основании литературных источников составлены номограммы для определения теплопроводности 89 органич. жидкостей в зависимости от т-ры (в пределах от —18 до +200°). Ошибка в определении теплопроводности для одной группы жидкостей не превышает ±5%, а для другой ±12%. Все данные относятся к давл. 1 *ата*, однако теплопроводность жидкостей мало меняется с давлением: при 2000 *ата* она возрастает всего на 10—15%. Для большинства жидкостей значения теплопроводности экспериментально определялись при т-рах до 100°: значения теплопроводности для более высоких т-р, определяемые по номограмме, не надежны. Ю. П.

31856. Распространение формулы вязкости Бачинского на область высокого давления. М а м е д о в А. М., Тр. Азерб. индустр. ин-та, 1955, вып. 9, 62—75 (рез. азерб.)

Используя ф-лу Бирона $(p + C)(v - A) = B$, где p — давление, v — уд. объем, A, B и C — постоянные коэфф., табулированные для некоторых жидкостей (Докл. АН АзССР, 1948, 4, № 10; Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. Вып. 4, доп. к гл. VII и VIII выпуска второго справочника, Гостоптехиздат, 1953), автор приводит ф-лу Бачинского к виду $\eta = c_Б/(C + p)\,B$ (1). Здесь η — вязкость, $c_Б$ — величина, названная коэфф. Бачинского. Путем сопоставления эксперим. данных с приведенной ф-лой показано, что для пропана, *н*-бутана и *изо*-бутана $c_Б = m + np$, для этилового и пропилового спиртов $c_Б = m + np + ep^2$, а для воды $c_Б$ почти не зависит от давления. Результаты применения ф-лы (1) к перечисленным в-вам иллюстрируются таблицами и графиками. Для расчета изохорной вязкости жидких пропана, *н*-бутана и изобутана предложена ф-ла $\eta = c_Б/(v - A)$, где $c_Б = f(pT)$ и $A = \varphi(T)$. Значения вязкости перечисленных жидких углеводородов, рассчитанных по этой ф-ле, даны в таблицах. В. Ц.

31857. О формуле вязкости Широкова и вытекающие из нее некоторые новые зависимости. М а м е д о в А. М., Тр. Азерб. индустр. ин-та, 1955, вып. 10, 63—71 (рез. азерб.)

Опираясь на свои предыдущие работы (Докл. АН АзССР, 1948, 4, № 10; см. также пред. реф.) автор показывает, что вязкость жидкостей обратно пропорциональна коэфф. сжимаемости. Коэфф. $\alpha_Ш$ в ф-ле Широкова $\eta = \alpha_Ш (p + a/v^2) v^2/(v - b)$, где η — вязкость, а остальные величины совпадают с входящими в ур-ние Ван-дер-Ваальса, зависит, как показано, не только от т-ры, но и от давления. Ф-ла $c_Б = \alpha_Ш a$ справедлива лишь при низких давлениях; при высоких давлениях она должна быть заменена соотношением $c_Б = \alpha_Ш (C + p) v^2$. Выведены также ф-лы: $\eta = \alpha_Ш c_s^2/kg$, где $k = c_p/c_v$, c_s — скорость звука, g — ускорение свободного падения, $\eta = I\alpha_Ш (c_p - c_v)/\alpha^2 T$, где I — механич. эквивалент тепла, $\alpha = (1/v)(\partial V/\partial T)_p$, и ф-ла, связывающая вязкость с внутренним давлением. В. Ц.

31858. Роль обменных сил в проблеме гелия II. Ф р а н к е т т и (Rôle of exchange forces in the problem of helium II. F r a n c h e t t i S.), Nuovo cimento, 1954, 12, № 5, 743—768 (англ.; рез. итал.)

Предложено описывать жидкий гелий II с помощью волновой функции, связанной лишь с одной частицей. Такой прием позволяет отражать свойства возбуждений, квадратичных по импульсу, тогда как теория с многочастичной волновой функцией (РЖХим, 1956, 285) лучше описывает возбуждения, линейные по импульсу. При расчетах использована модель потенциальной ямы с плоским дном и наклонной прямой стенкой и применен метод, предложенный ранее (Kimbal G. E., Shortley G. H., Phys. Rev., 1934, 45, 815). Исследованы кулоновский и обменный интегралы одночастичных волновых функций и показано, что в отличие от кулоновского обменный интеграл не постоянен, а увеличивается с ростом т-ры, если этому не противодействуют какие-либо причины. Эти причины детально не исследованы, но, повидимому, такое поведение обменного интеграла приводит к отрицательному коэфф. расширения жидкого He II при низких т-рах. Обсуждаются также вопросы, связанные с эффективной массой и энергией возбуждения в He II. В. Ц.

31859. О коллективном движении в жидком гелии. II. Н и с и я м а (液體へりウムの collective motion について. II. 西山敏之), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1955, № 88, 61—65 (япон.)

Рассматривается связь между коллективным движением жидкого He и фононными и ротонными возбуждениями. Показано, что форм-фактор частиц обусловливает спектр ротонов и частоту фононов. Часть I см. РЖХим, 1956, 15489. В. Ц.

31860. Молекулярная теория жидкого He II. Проблема «твердых ядер». У с у и (液體ヘリウム II の分子論. hard core の問題. 碓井恒丸), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1955, № 88, 1—10 (япон.)

31861. Квантовая статистическая механика и жидкий гелий. О н о (量子統計力學と液體ヘリウム. 小野周), 素粒子論研究, Сорюсирон кэнкю, 1955, 7, спец. вып., янв., 66—74 (япон.)

31862. He^4 как квантовая жидкость. Н и с и я м а (量子流體としての He^4 西山敏之), 素粒子論研究, Сорюсирон кэнкю, 1955, 7, спец. вып., янв., 74—86 (япон.)

31863. О «ячеечной» модели He^3. Т е м п е р л и (Treatment to liquid He^3 based on the «cell» model. T e m p e r l e y H. N. V.), Phys. Rev., 1955, 97, № 3, 835—836 (англ.)

Предварительное сообщение. Указывается на возможность получения на основе модели парного взаимодействия типа Гайтлера — Лондона выражения для свободной энергии жидкого He^3, аналогичного получаемому путем вычисления ван-дер-ваальсовых поправок к модели ферми-газа (РЖХим, 1956, 15490). На основе такой модели можно лучше объяснить ряд эксперим. фактов. В. Ц.

31864. Второе приближение коэффициента термодиффузии на модели 12—6 Леннард-Джонса. С а к с е н а, С р и в а с т а в а (Second approximation to the thermal diffusion factor on the Lennard-Jones 12 : 6 model. S a x e n a S. C., S r i v a s t a v a B. N.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 9, 1571—1574 (англ.)

В выражении второго приближения коэфф. термодиффузии для бинарной смеси тяжелых изотопов $\alpha_2 = 105\,[R_T]_2 (M_1 - M_2)/118 (M_1 + M_2)$ величина $[R_T]_2 = (59/21)(X_1 - X_2 Y_1 - X_3 Y_2)$ связана с X_1, X_2, X_3, Y_1, определенными ранее (РЖХим, 1954, 28537). На основе

модели 12—6 Леннард-Джонса вычислены интегралы, определяющие поведение $[R_T]_2$. Показано, что при этой модели разница между $[R_T]_1$ и $[R_T]_2$ незначительна и не приводит к существенным ошибкам при оценке силовых постоянных потенциала Леннард-Джонса по термодиффузионным данным. Результаты применены к расчету силовых постоянных аргона. Проведено сравнение с эксперим. данными. Предложено эмпирич. соотношение $[R_T]_2 = 0{,}968\,[R_T]_1\,y^{0{,}039}$, где $y = kT/\varepsilon$, ε — силовая постоянная потенциала Леннард-Джонса. В. Ц.

31865. О принципе Ле Шателье — Брауна и стационарных состояниях. Йомоса (LeChatelier-Braun principle と stationary states について. 右衛門佐重雄), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1954, №75,7—23(япон.; рез. англ.)

Принцип Ле Шателье — Брауна выведен для газов для малых плотностей на основе статистич. кинетики, предложенной автором. Рассмотрено применение этого принципа к теории возмущений стационарного состояния. Указано на возможность применения результатов к биологич. явлениям. А. А.

31866. О скачке температуры в разреженном газе. Веландер (On the temperature jump in a rarefied gas. Welander Pierre), Arkiv. fys., 1954, **7**, № 6, 507—553 (англ.)

Теоретически рассматриваются процессы, протекающие в разреженном одноатомном газе при теплообмене его с плоской стенкой. Расчеты проведены в предположении, что скорость изменения молекулярной функции распределения благодаря межмолекулярным столкновениям пропорциональна отклонению от максвелловского распределения и что скорости молекул, отражающихся от стенки, следуют распределению Максвелла. Для скачка т-ры ΔT между стенкой и газом найдено выражение: $\Delta T = 75\pi (dT/dx)_{\text{ст}} (2 - ka)\lambda / 128\,a$, где T — т-ра, a — коэфф. аккомодации, λ — величина, определяющаяся теплопроводностью (Kennard E. H. Kinetic theory of gases. McGraw Hill Book Co., New York, 1938, 162—184, 291—327), и $(dT/dx)_{\text{ст}}$ — производная т-ры у стенки по направлению, перпендикулярному к стенке. Полученная ф-ла коэффициентом $k = 0{,}827$ отличается от выведенной ранее (Smoluchowski M. v., Wied. Ann., 1898, **64**, 101; Akad. Wiss. Wien. 1898, **107**, 304; 1899, **108**, 5). Обсуждаются границы применимости теории к многоатомным газам. Крит. обзор прежних работ. Библ. 31 назв. В. Ц.

31867. Теплопередача в разреженном газе: случай цилиндрической симметрии. Веландер (Heat conduction in a rarefied gas: the cylindrically symmetrical case. Welander Pierre), Arkiv. fys., 1954, **7**, № 6, 555—564 (англ.)

Изложенная ранее теория (см. пред. реф.) применена к расчету скачков т-ры у поверхностей двух коаксиальных цилиндров, между которыми находится разреженный газ. При расчете скачка т-ры у поверхности внутреннего (сплошного) цилиндра введено понятие обобщенного скачка т-ры $\Delta' T_1 = -\varkappa_1' \lambda Q / r_1 2\pi K$, определенного как разность между т-рой на поверхности внутреннего цилиндра, найденной экстраполяцией температурной кривой из области обычной теплопроводности в соответствии с соотношением $r\,dT/dr = -Q/2\pi K$, и т-рой внутреннего цилиндра. В этих формулах Q — тепловой поток на единицу длины, K — коэфф. теплопроводности газа, r — расстояние от оси цилиндров, r_1 — радиус внутреннего цилиндра. Для величины $\varkappa_1'$ получено выражение $\varkappa_1' = 75\,\pi\,[2 - k(\Omega)\,a] / 128a$. Найдено интегральное ур-ние для определения Ω по параметрам задачи. В отличие от плоского случая величина k не постоянна, а монотонно растет с ростом $\Omega = r_1/\lambda$, приближаясь асимптотически к значению $k = 0{,}827$. В. Ц.

31868. Вывод теоремы взаимности Онзагера для газовой системы с помощью методов статистической кинематики. Уэмонносуке (ガス體系に對して Onsager の相反定理を統計運動學的方法によって導き出すこと. 若衛門佐專雄), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1954, № 71, 62—74 (япон.)

31869. Вклад флюктуаций и анизотропии в диэлектрическую поляризацию полярных веществ. Гаррис (Contributions of fluctuations and anisotropy to dielectric polarization in polar substances. Harris Frank E.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 9, 1663—1672 (англ.)

Диэлектрическая поляризация полярных в-в рассматривается с учетом влияния флюктуаций дипольных моментов отдельных молекул. Принята во внимание также оптич. анизотропия. Окончательное выражение для диэлектрич. постоянной сходно с полученным ранее (РЖХим, 1954, 35564), но значительно отличается от ур-ния Фрелиха. Обсуждается приложение теории к газам. Автор приходит к выводу, что ф-ла Онзагера, выражая соотношение между перманентным дипольным моментом молекулы и ее средним значением в диэлектрике, неприложима к полярным газам при нормальных давлениях. Теория применена к газообразному аммиаку и воде; в первом случае вклад флюктуаций ~ 20%, во втором ~ 6%. В. Ц.

31870. Сжимаемость газов при высоких температурах. IX. Вторые вириальные коэффициенты и межмолекулярный потенциал неона. Николсон, Шнейдер. X. Ксенон в температурной области от 0° до 700°С и области давлений от 8 до 50 *атм*. Уолли, Люпьен, Шнейдер (Compressibility of gases at high temperatures. IX. Second virial coefficients and the intermolecular potential of neon. Nicholson G. A. Schneider W. G. X. Xenon in the temperature range 0° to 700°C and the pressure range 8 to 50 atmospheres. Whalley E., Lupien Y., Schneider W. G.), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 4, 589—596, 633—636 (англ.)

Сообщение IX. Измерены параметры состояния Ne при т-рах от 0° до 700° и давлениях от 10 до 80 *атм*. На основе ур-ния состояния $PV/T = A + BP + CP^2$, вычислены значения $A = A(T)$ и $B = B(T)$ для данной области т-р. Вместе с результатами других авторов (Holborn L., Otto J., Z. Phys., 1925, **33**, 1; Kamerlingh-Onnes H. и др., Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden, 1915, 147d; 1919, 154a) для низких т-р (от —150 до 0°) это дает знание $B(T)$ в широкой области т-р, что позволяет, используя формулу $B(T) = 2\pi N \int_0^\infty r^2\,[1 - \exp(-E(r)/kT)]\,dr$, определить потенциальную энергию межмолекулярного взаимодействия $E(r)$. В качестве пробных функций взяты потенциал Леннард-Джонса $E(r) = 4\varepsilon\,[(r_0/r)^n - (r_0/r)^6$ с $n = 12$ и $n = 9$ и потенциал exp - 6 $E(r) = \varepsilon/(1 - 6/\alpha)\ \{(6/\alpha)\exp[\alpha(1 - r/r_m)] - (r_m/r)^6\}$ параметры определялись по способу наименьших квадратов. Вычисленные значения $B(T)$ хорошо согласуются с эксперим. для случаев (12; 6)- и (exp-6)-потенциалов и несколько хуже для (9; 6)-потенциала. Найденные из анализа свойств кристаллич. Ne (Corner J., Trans. Faraday Soc., 1948, **44**, 914) и данных о явлениях переноса (РЖХим. 1956, 21870) значения параметров α, r_m и ε exp-6-потенциала хорошо согласуются с полученными в настоящей работе значениями.

Сообщение X. Приводятся значения $A(T)$, $B(T)$ и $C(T)$, а также, для сравнения, аналогичные данные других авторов (Beattie J. A. и др., J. Chem. Phys.,

1951, 19, 1219, 1922; РЖХим, 1955, 1789). Последние согласуются между собой, но систематически ниже (на несколько %) значений, полученных в настоящей работе. Сообщение VIII см. РЖХим, 1956, 333. В. У.

31871. **Структура аморфного углерода. VII. Об изменении магнитной восприимчивости в процессе карбонизации бакелитов. Хонда, Оути. VIII. Об изменении электрического сопротивления в процессе карбонизации (1). IX. Об изменении электрического сопротивления в процессе карбонизации (2). Хонда, Оути, Тоёда** (無定形炭素の構造.第7報. ベークライト類の炭化にともなう磁氣係數の變化. 本田英昌, 大内公耳. 第8報. 炭化過程における電氣抵抗の變化について.(その1). 第9報), 炭化過程における電氣抵抗の變化について.(その2). 本田英昌, 大内公耳, 豊田貞治) 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 4, 361—364, 364—368, 368—372 (япон.)

Сообщение VII. Измерено изменение магнитной восприимчивости при карбонизации бакелитов при различных т-рах (200—1000°). Обсуждаются возможные изменения структуры при карбонизации.

Сообщение VIII. Измерено изменение электрического сопротивления нефтяного кокса, твердого пека, каменного угля, целлюлозы и глюкозы при карбонизации в различных условиях (при т-рах 600—2000° и давлениях 400—2000 *кГ/см²*). Показано, что $\rho = Ap^{-n} + B$, где A, n и B — постоянные, различные для в-в, обработанных в различных условиях, ρ — удельное сопротивление, p — давление. Значения A, B и n для исследовавшихся в-в при различных т-рах карбонизации сведены в таблицы. Результаты иллюстрируются также графически.

Сообщение IX. Обсуждается изменение уд. сопротивления в связи с изменением уд. веса и коэфф. магнитной восприимчивости в процессе карбонизации. Угли, карбонизованные при 600°, имеют наибольшее по сравнению с карбонизованными при других т-рах уд. сопротивление 10^6 *ом см*, а при 1000° — наибольшее 10^{-2} *ом см*. Авторы объясняют такой резкий скачок резкими изменениями в структуре, приводящими к изменениям энергетич. щели ΔE, обусловливающей полупроводниковые свойства от $\Delta E \sim 0{,}3$ *эв* при 600° до 10^{-2} *эв* при 1000°. Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 28416. Л. Л.

31872. **Исследование расширения линии анизотропного рассеяния света у жидкостей и определение времени релаксации. Вукс М. Ф., Литвинов В. Л.,** Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 4, 696—699

Улучшен метод резонансного фильтра (Вукс М. Ф., Изв. АН СССР, сер. физ., 1941, **5**, 150): на пути рассеяния луча поставлена поляризационная призма, дающая возможность пропускать через резонансную трубку лишь анизотропное излучение без примеси изотропного и тем самым исключить искажающее влияние последнего. На основе теории М. А. Леонтовича (J. Physics, 1941, **4**, 409) выведена ф-ла, определяющая пропускание резонансного фильтра. Сопоставление этой ф-лы с опытами авторов показывает, что для сероуглерода и бензола эксперим. точки хорошо ложатся на теоретич. кривые при всех т-рах жидкости. Для хлорбензола, бромбензола, бензофенона и салола полного совпадения эксперим. и теоретич. кривых нет. Более заметные отступления наблюдаются у нитробензола. Опыты авторов показывают, таким образом, что начальная область крыла, связанная с переориентацией молекул, довольно хорошо изображается релаксационной кривой. Так как последняя, аналитически выраженная в полученной авторами ф-ле, непосредственно может быть отнесена только к в-вам с аксиально симметрич. тензором поляризуемости (сероуглерод, бензол), то в общем случае может быть три времени релаксации, связанных с переориентацией молекул вокруг трех осей. Приведена таблица времен релаксации τ для исследованных в-в; у сероуглерода, бензола, хлорбензола и бромбензола $\tau \sim 10^{-12}$—10^{-11} сек.; у бензофенона, нитробензола и салола $\tau \sim 10^{-10}$ сек. При нагревании во всех случаях τ сильно падает, особенно у второй группы в-в. Для дипольных жидкостей (хлорбензол, бромбензол) сопоставление времени релаксации с $(1/3)\,\tau_д$ дипольной поляризации дает удовлетворительное согласие. В. Ц.

31873. **Экспериментальное исследование теплопроводности этилового спирта и высокотемпературного теплоносителя — даутерма. Керженцев В. В.,** Тр. Моск. авиац. ин-та, 1955, вып. 51, 72—82

Методом нагретой нити исследованы теплопроводности этилового спирта (конц-ия 94%) и даутерма. При изменении т-ры от нуля до 248,2° теплопроводность спирта на кривой насыщения меняется монотонно от 4,25 до $2{,}22 \cdot 10^{-4}$ *кал/см сек град*. Теплопроводность даутерма в интервале 20—350° меняется линейно от 3,28 до $2{,}15 \cdot 10^{-4}$ *кал/см сек град*. В. Ц.

31874. **Температуры перехода растворов He^3—He^4. Даш, Тейлор** (Transition temperatures of He^3—He^4 solutions. Dash J. G., Taylor R. Dean), Phys. Rev., 1955, **99**, № 2, 598—599 (англ.)

Метод крутильного маятника, используемый обычно для измерения плотности нормальной компоненты, вязкости и критич. скорости в жидком HeII, применен для определения λ-т-р р-ров He^3—He^4. Колебательная система состояла из 50 тесно расположенных алюминиевых дисков, подвешенных на крутильном подвесе и центрированных в стеклянной камере, содержащей исследуемый р-р. Давления паров в дьюаре и в камере измерялись масляными манометрами с точностью до 0,014 *мм* рт. ст. Т-ра в дьюаре поддерживалась электронным регулятором постоянной с точностью до 0,0001°. Период колебаний маятника измерялся электронным хронографом с точностью до 1 мсек. Молярная конц-ия x р-ров определялась по давлению паров. Т-ра λ-перехода р-ров определялась по излому кривой зависимости периода колебаний маятника от т-ры. Определенное этим методом давление паров чистого He^4 в λ-точке оказалось равным 38,00—0,05 *мм* рт. ст., а соответствующая т-ра 2,182±0,0005° К (при использовании «согласованной» шкалой 1948 г.). Были исследованы р-ры He^3 и He^4 трех конц-ий: 3,65; 6 и 9,2% (с точностью до ±0,2%). Полученные для них λ-т-ры равны соответственно 2,127; 2,096 и 2,045° К. Эти значения с точностью до $2 \cdot 10^{-3}$ град. согласуются с теорией, основывающейся на Бозе-Эйнштейновской модели (РЖХим, 1955, 54563). А. К.

31875. **Измерения с дисками Андроникашвили в жидких смесях He^3-He^4. Пеллам** (Andronikaschvili disk measurements in liquid helium-3 — helium-4 mixtures. Pellam John R.), Phys. Rev., 1955, **99**, № 4, 1327—1328 (англ.)

Метод Андроникашвили для определения относительной плотности нормальной компоненты He II (ρ_n/ρ) применен к смеси He^3-He^4 с содержанием (по массе) 3,3% легкого изотопа. Колебательная система состояла из 15 слюдяных дисков радиусом 4 *мм*, расположенных на расстоянии 0,019 *см* друг от друга и помещенных в цилиндрич. полости на кварцевом подвесе. Использовались две системы с периодами колебаний 3,589 и 5,220 сек. Измерения произведены в интервале т-р от λ-точки до 0,95° К. Установлено, что величина эффективной плотности нормальной компоненты (включающей в данном случае ротоны, фононы и He^3) стремится при самых низких т-рах к значению, которое значительно больше ожидаемого из

учета конц-ии He^3 в смеси. Это соответствует выводам теории (РЖХим, 1956, 285) и косвенно опытам других авторов. Опыты позволяют дать полуколичественную оценку температурного хода и величины вязкости смеси; вязкость заметно уменьшается с т-рой и при 1° К равна 4 или 5 *μпуаз*. А. К.

31876. Изотопный эффект в давлении пара жидких дейтеросоединений. **Р а б и н о в и ч И. Б., С о к о л о в Н. Н., А р т ю х и н П. И.**, Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 4, 762—765

Исследовались температурные зависимости давления пара дейтеросоединений (в скобках указаны интервалы т-р, в которых изучалось данное в-во): изопропилового (15—80) и *н*-бутилового (20—100) дейтероспиртов (с дейтерием в гидроксиле), $C_6H_5ND_2$ (50—80), уксусной (15—110), масляной (50—115), изомасляной (50—90) и изовалериановой (55—110) к-т (с дейтерием в карбоксиле). Описана методика получения в-в и наблюдений; в результате тщательной очистки содержание дейтерия в водороде гидроксильной, карбоксильной или аминогруппе дейтеросоединений было не ниже 99%. Давление пара изопропилового и *н*-бутилового спиртов в изученных интервалах т-р всюду ниже, чем у их водородных аналогов; этот эффект уменьшается с ростом т-ры. У всех четырех к-т давление пара выше, чем у их водородных аналогов ($P_H/P_D < 1$); с ростом т-ры у уксусной и масляной к-т P_H/P_D падает, проходит через минимум и в дальнейшем возрастает, приближаясь к единице. Судя по ходу кривых, минимум можно ожидать также для изомасляной и изовалериановой к-т при т-рах, несколько превышающих исследованные. Авторы считают, что предположение о большей прочности дейтерийных связей по сравнению с водородными (Lewis G. N., Macdonald R. T., J. Amer. Chem. Soc., 1933, **55**, 3057) является правильной основой для объяснения полученных результатов. Перечисленные выше особенности в поведении к-т с этой точки зрения объясняются наложением следующих факторов, действующих при замене водорода на дейтерий: упрочнения связей, т. е. увеличения процента димеров в жидкой фазе и уменьшения степени диссоциации их при испарении и, с другой стороны, увеличения молярной энергии их диссоциации. В. Ц.

31877. Непрерывное разделение газов термодиффузионным методом. **Х и р о т а, К о б а я с и** (熱擴散法によるガスの連續的分離.第3報.中壓下の分離.廣田鋼藏, 小林康司), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 8, 604—608 (япон.)

При давл. 1—12,6 *атм* проведено разделение термодиффузионным методом смеси $N_2 = H_2$. Описана аппаратура. Указано на большую экономичность разделения под давлением. В. Ц.

31878. Эмпирическая оценка свойств пара при повышенных температурах и давлениях. **Л е м м о н, Д а н и э л с, С п а р р о у, Д ж и н к о п л и с, У о р д, К л е г г** (Empirical evaluation of the properties of steam at elevated temperatures and pressures. L e m m o n A. W., J r, D a n i e l s D. J., S p a r r o w D. E., G e a n k o p l i s C. J., W a r d J. J., C l e g g J. W.), U. S. Atomic Energy Comm. Rpts., 1953, BMI-858, 1—63 (англ.)

На основе литературных данных составлены графики и таблицы уд. объема, энтальпии, уд. теплоемкости, вязкости и теплопроводности водяного пара выше крит. точки при т-рах до ~888° и давл. до ~1 400 *ата*. В. Ц.

31879. Поглощение ультразвука в газовых смесях, содержащих водород. **П е т р а л и я** (Assorbimento di ultrasuoni in miscelo di gas contenenti idrogeno. P e t r a l i a S.), Nuovo cimento, 1955, **2**, № 2, 241—254 (итал.; рез. англ.)

Интерферометрически (частота $f = 3$ *Мгц*, а в некоторых опытах 0,6 *Мгц*) измерено поглощение ультразвука в водороде и смесях водорода с аргоном и кислородом при 25° и разных давлениях *P*. Примеси уменьшают время релаксации τ, характеризующее поглощение ультразвука в H_2. При добавке Ar это уменьшение не превосходит 10%, однако оно значительно больше при добавке O_2. В смесях H_2—O_2 разного состава τ плавно уменьшается от значения $2{,}1 \cdot 10^{-8}$ сек., характерного для H_2, до величины $2{,}2 \cdot 10^{-9}$ сек., характерной для O_2. Последняя величина близка к рассчитанной теоретически (РЖХим, 1955, 28260) $\tau = 2{,}7 \cdot 10^{-9}$ сек. Автор считает, что классич. теория поглощения ультразвука в смесях одноатомных газов (Kohler M. K., Ann. Phys., 1941, **39**, 209), учитывающая влияние на поглощение звука процессов диффузии и термодиффузии, не может объяснить поглощение в исследованных смесях. Б. К.

31880 Д. Исследование поглощения ультразвуковых волн в метилацетате импульсным и оптическим методами. **Б о р м о с о в Ю. Н.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н. Моск. обл. пед. ин-т, М., 1955, 10 стр.

См. также Термодинамика 31909, 31913, 31933, 31947. Межмол. взаимодействие 31655, 31704. Др. вопр. 31614.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ ИЗОТОПОВ

31881. К вопросу о механизме обмена в гетерогенных системах. **М у р и н А. Н.** В сб.: Применение меченых атомов в аналит. химии, М., Изд-во АН СССР, 1955, 79—82

Ионный обмен в системе раствор — осадок может осуществляться многократной перекристаллизацией или за счет обмена ионами между р-ром и поверхностью осадка и самодиффузией ионов в кристаллах. Возможность диффузионного механизма (ДМ) в гетерог. системах определяется предложенным ранее критерием (Полесицкий А. Е., Мурин А. Н., Докл. АН СССР, 1944, **45**, № 6, 254). Применение этого критерия к системам, состоящим из осадка AgX и р-ра $AgNO_3$, показывает, что для свежеосажденных галогенидов Ag ДМ изотопного обмена может конкурировать с перекристаллизацией. В состаренных или полученных растиранием плавленого галогенида препаратах AgX обмен полностью определяется ДМ. Обмен ионами Br^- в системе AgBr—KBr возможен лишь для осадков, способных к перекристаллизации в р-рах бромида, так как коэфф. самодиффузии ионов Br^- малы. Скорость обмена ионов Ag^+ с осадком AgX велика даже при использовании р-ров $AgNO_3$ в неводн. р-рителях, в которых нельзя предположить заметную перекристаллизацию осадков AgX. Коэфф. диффузии ионов Na^+ в NaCl при комнатной т-ре на несколько порядков ниже коэфф. самодиффузии Ag^+ в его галогенидах. Тем не менее, NaCl или NaBr могут вымываться из смешанных кристаллов AgX — NaX, для которых коэфф. диффузии Na^+ значительно больше, чем для случая диффузии Na^+ в чистые кристаллы NaX. Коэфф. диффузии Br^- значительно увеличивается в присутствии небольшого кол-ва брома, адсорбированного AgBr. Предполагается, что бром диффундирует в атомной или молекулярной форме с образованием неустойчивых полибромидов, обеспечивающих быстрый изотопный обмен. Н. П.

31882. Экспериментальное исследование разделения изотопов химическим путем. II. **В а г н е р, П е л ь ц** (Ein experimenteller Beitrag zum Problem der Isoto-

pentrennung auf chemischem Wege. II. W a g n e r G., P e l z A.), Monatsh. Chem., 1955, **86**, № 3, 414—418 (нем.)

Более подробное изложение полученных ранее результатов (предыдущее сообщение РЖХим, 1955, 199). Вычислен коэфф. разделения $q = 1{,}0069$; показано, что q заметно зависит от способа проведения осаждения, от соотношения кол-в выпадающего осадка и исходного в-ва и от конц-ии р-ра. Высказано предположение, что процессы многократного частичного осаждения имеют место в природе (напр., при образовании сталактитов) и, следовательно, их следует иметь в виду при точном определении атомных весов. М. А.

31883. Разделение изотопов урана. Г а р р е т т (Separation of uranium isotopes. G a r r e t t G. A.), U. S. Atomic Energy Comm. Repts, 1953, AECU-2537, 41—50 (англ.)

Подробно рассмотрены следующие методы (М) выделения U^{235}: электромагнитный, М газовой диффузии, термодиффузионный и М центрифугирования. Преимущества электромагнитного М — возможность получить почти полное разделение за один цикл и применимость одного и того же оборудования для разделения различных элементов; недостаток — необходимость перевода всего U в ионизированное состояние. М газовой диффузии наиболее экономичен и эффективен. Термодиффузионный М менее экономичен, но наиболее прост из всех М разделения. М центрифугирования связан с применением сложного механич. оборудования. Рассмотрены основные ур-ния газодиффузионного процесса. Указаны стоимости заводов США по разделению изотопов U. В. Л.

31884. Некоторые ошибки в измерениях радиоактивности. Т о м л и н с о н (Some errors in radiation counting. T o m l i n s o n John D.), J. Chem. Educ., 1954, **31**, № 4, 203—205 (англ.)

31885. Экспериментальные методы, применяемые в Институте ядерной физики Льежского университета. III. Определение удельной активности Ca^{45} с помощью разборной трубки для центрифугирования. Г о в а р т с, Б а у д р е н г ь е н (Les techniques utilisées à l'Institut de Physique Nucléaire de l'Université de Liège. III. Détermination de l'activité spécifique du^{45}Ca à l'aide d'un tube à centrifugation démontable. G o v a e r t s J., B a u d r e n g h i e n A.), Bull. Soc. roy. sci. Liege, 1955, **24**, № 4, 90—95 (франц.)

Описан метод получения тонких однородных слоев оксалата кальция, содержащего Ca^{45}. Кол-во осажденного Ca определяется взвешиванием. Активность осадка определяется Г.— М.-счетчиком с очень тонким окошком. Часть II, РЖХим, 1955, 54590. И. Б.

31886. Химические эффекты, связанные с ядерными реакциями. Х а й с и н с к и й (Effets chimiques associés aux réactions nucléaires. H a i s s i n s k y M.), Scientia (Asso), 1953, **88**, № 495—496, 191—196 (франц.)

Краткий обзор. В. Л.

31887. Эффект Сциларда — Чалмерса при облучении твердого нитрата хромметилендиамина медленными нейтронами. Т у р к о, С к а т е н а (Effetto Szilard — Chalmers nella irradiazione con neutroni lenti di nitrato di cromoetilendiammina allo stato solido. T u r c o A l d o, S c a t e n a M a s s i m o), Ricerca scient., 1955, **25**, № 9, 2651—2655 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Исследовано распределение Cr^{51} между продуктами облучения кристаллич. $[Cr(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3](NO_3)_3$ (I) медленными нейтронами ($\sim 10^9$ *см²/сек*) в атомном реакторе. После недельного облучения в виде Cr(3+) найдено 38,8 ± 0,6% общей активности, в виде CrO_4^{2-} 6,2 ± 0,9% и в виде исходного комплексного катиона I (радиоактивное удерживание) 56,6 ± 0,3%. Для разделения продуктов облучения I растворялся в 0,1 *M* HNO_3. Cr(3+) осаждался р-ром NH_4OH в присутствии носителя при pH 8—9. Из маточного р-ра осаждался в присутствии носителя $PbCrO_4$ при помощи $Pb(NO_3)_2$ при pH ~2,5; осадок отделялся центрифугированием. Активность полученного маточного р-ра определялась после осаждения Pb в виде PbS. Активность осадка $PbCrO_4$ определялась после его растворения в HCl и отделения Pb в виде PbS. Активность осадка $Cr(OH)_3$ определялась после его растворения в 0,1 *M* HNO_3. Б. К.

31888. Соединения углерода, полученные путем облучения нейтронами реактора кристаллического сульфата аммония с последующим растворением мишени в воде. Я н к в и ч, К о р м а н (Carbon compounds produced by pile neutron irradiation of crystalline ammonium sulfate; target dissolved in water. Y a n k w i c h P e t e r E., C o r m a n W. R., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2096—2098 (англ.)

С целью изучения судьбы углерода, образующегося в результате р-ции $N^{14}(n, p)C^{14}$, кристаллич. $(NH_4)_2SO_4$ облучался нейтронами реактора в герметически закрытой кварцевой трубке при 36° в течение 1172 час. (10^{12} нейтронов *см⁻² сек⁻¹*) с последующим растворением мишени в H_2O или 1*M* NaOH и хим. разделением продуктов, содержащих C^{14}. CO_2 образуется в наибольшем кол-ве (40% от общей активности), кроме того, образуются следующие радиоактивные соединения: CH_3NH_2 (16%), HCOOH (16%), HCOH (13%), $CO(NH_2)_2$ (7%), HCN (4%), CO, CH_3OH и CH_4 (каждый <3%). Авторы считают, что соединения радиоактивного углерода образуются непосредственно в кристаллах при облучении образца или при растворении мишени в H_2O и 1 *M* NaOH в результате р-ций различных углеродсодержащих групп атомов с р-рителем. Сравнение с выходами радиоактивных соединений при облучении NH_4Br показывает, что присутствие кислорода в составе облучаемого в-ва значительно уменьшает выход продуктов восстановления. Показано, что вероятность протекания радиационно-химических процессов в результате прямого действия γ- и рентгеновского излучения реактора на соединения, содержащие C^{14}, равна 0,001. Л. Р.

31889. Определение возраста углеродистых материалов с помощью C^{14}. Получение ацетилена с C^{14} в укрупненном лабораторном масштабе. Б а р к е р (Radiocarbon dating; large-scale preparation of acetylene from organic material. B a r k e r H.), Nature, 1953, **172**, № 4379, 631—632 (англ.)

При разработке способа определения возраста органич. материалов с помощью C^{14} усовершенствован предложенный ранее (Arrol, Glascock, Nature, 1947, **159**, 810) метод получения C_2H_2 из CO_2. Н. П.

31890. Отчет об исследовании метода радиографии с применением бетатрона. С м и т (Report on the investigation of betatron radiographic techniques. S m i t h C l a r k J.), Nondestruct. Testing, 1953, **11**, № 7, 17—22 (англ.)

Описание методики исследования образцов из стали, Pb и U, применявшейся в Лос-Аламосской лаборатории. В. Л.

См. также: Получение 31631, 31634, 31645. Радиоактивн. св-ва 31623—31630, 31633, 31635, 31637, 31638, 31641—31644. Введение в молекулу 32612. Изотопные эффекты 31876, 31991. Изотопный обмен 31912, 31970, 31977, 31989, 31992, 32018, 32019, 32039, 32040, 32043, 32049, 31990. Измерение активности 32852, 32905, 32906. Применения: в исслед. кинетики и механизма р-ций 31981, 31984, 32006, 32042, 32058, 32059, 32061—32065, 32069, 32103, 32345.

32349, 32699—32701; в физ. процессах 31708, 31762, 31764, 31766, 31955, 32073, 32176, 32206, 32909; в биохимии 10271—10273Бх, 10275Бх, 10340Бх, 10390Бх, 10426Бх, 10494—10497Бх, 10501Бх, 10525Бх, 10536Бх, 10537Бх, 10633Бх, 10636Бх, 10765Бх, 10780Бх, 10809Бх, 10837Бх, 10870Бх, 10899Бх, 10913Бх, 11011Бх, 11027Бх, 11120Бх, 11140Бх: в пром-сти 32188; в аналитич. химии 32738. Изотопы в геохимии 32247—32250, 32257, 32299, 32302. Др. вопр. 31649, 32245, 32743, 32904, 32907.

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

31891. Термодинамика необратимых процессов во вращающейся системе. Хойман, Холтан, Мазур, Грот (Thermodynamics of irreversible processes in rotating systems. Hooyman G. J., Holtan H., Jr, Mazur P., Groot S. R. de), Physica, 1953, **19**, № 11, 1095—1108 (англ.)

Рассматривается вращающаяся система из n заряженных и незаряженных нереагирующих компонент. Сформулированы законы сохранения массы, импульса, энергии и соотношение Гиббса, из которых получено ур-ние баланса энтропии, выражающее, как обычно, произведение абс. т-ры на локальное увеличение энтропии в виде скалярных произведений «потоков» на «силы». Это же произведение получено затем в явной зависимости от центробежных сил и сил Кориолиса. В рамках введенного таким образом формализма рассмотрен случай механич. равновесия; для него получены соотношения, совпадающие, в частности, с выведенными ранее для незаряженных компонент (Svedberg The, Pedersen K. O., Die Ultrazentrifuge, Steinkopt, Dresden, Leipzig, 1940), а именно: ур-ния седиментационного равновесия и (при введении граничных условий исчезновения объемных потоков) ур-ние скорости седиментации в ультрацентрифуге. Дано определение коэфф. диффузии, удобное при изучении явлений во вращающихся системах. В. Ц.

31892. Энтропия и степень необратимости процессов. Левин Л. Э., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 7, 1147—1151

Связанная с кол-вом полученной работы степень необратимости процесса, т. е. степень приближения необратимого процесса к обратимому, должна характеризоваться величиной, отличной от энтропии, т. е. меры необратимости. Показано, что степень необратимости представляет собой: 1) отношение прироста энтропии данного процесса к максим. приросту энтропии того же процесса после достижения максимума энтропии, 2) отношение кол-ва тепла, затраченного в предельно необратимой составляющей данного процесса, к полному кол-ву тепла, затраченному в процессе, 3) отношение потерянной работы к максим. работе процесса. Степень необратимости q при обратимом процессе равна нулю, при необратимом процессе $0 < q < 1$ и при предельно-необратимом процессе, т. е. при работе, равной нулю, $q = 1$. Указано на связь между степенью необратимости и скоростью процесса. В. Ц.

31893. Принцип Ле-Шателье — Брауна и теория относительности. Лауэ (Le Chatelier — Braunsches Prinzip und Relativitätstheorie. Laue M. v.), Z. Phys., 1954, **137**, № 1, 113—116 (нем.)

Исходя из общих положений термодинамики спец. теории относительности, автор показывает, что при изотермич. ускорении импульс возрастает быстрее, чем при адиабатическом, а при изобарическом ускорении импульс увеличивается на большую величину, чем при изохорном. Принцип Ле-Шателье—Брауна позволяет, таким образом, в рамках динамики проводить различие между адиабатическими и изотермическими, а также между изобарическими и изохорными процессами. В. Ц.

31894. Теория возмущений в статистической механике. Накадзима (Perturbation theory in statistical mechanics. Nakajima S.), Advances Phys., 1955, **4**, № 16, 363—380 (англ.)

Дана общая формулировка развитого ранее (Schafroth M. R., Helv. phys. acta, 1951, **24**, 645; Goldberger M. L., Adams E. N., J. Chem. Phys., 1952, **20**, 240) метода возмущений в квантовой статистике, по которому определяемая соотношением $\exp(-F/kT) = \Sigma_n < \Psi_n, \exp(-H/kT)\Psi_n >$ свободная энергия системы F может быть представлена в виде ряда $F = F_0 + \varepsilon F_1 + \varepsilon^2 F_2 + \ldots$, если $H = H_0 + \varepsilon H_1$, где $H_1 \ll H_0$. Дается способ нахождения F_n, подобный квантовой теории множественного рассеяния (РЖФиз, 1954, 8392); показано, что возникающие в теории возмущений квантовой механики сингулярности, связанные с вырождением энергетич. уровней, в теории возмущений статистич. механики не имеют места. Обсуждается также другой, более удобный метод, в котором результаты выражаются через математич. ожидания операторов H_1, $H_1 \ldots H_1$; в качестве примера рассмотрено электронно-фононное взаимодействие в несверхпроводящих металлах (где оно мало). Рассматривается также диамагнетизм заряженного газа, причем проведено сравнение с методом возмущений квантовой механики. В. У.

31895. Приложение якобианов к статистической термодинамике. Эйнбиндер (The application of jacobians to statistical thermodynamics. Einbinder Harvey), J. Chem. Phys., 1953, **21**, № 12, 2134—2142 (англ.)

Подробно разбирается известный метод (Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика, § 16, М., 1951) приложения якобианов к вычислению термодинамич. производных. Изложение иллюстрируется примерами, в которых одни термодинамич. величины заданы, а другие приняты за независимые переменные; выражения для якобианов как функций этих переменных сведены в таблицы. В. Ц.

31896. Матрица плотности гармонического осциллятора. Кубо （調和振動子の密度行列・久保亮五）, 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1955, № 88, 61—62 (япон.)

На основе гамильтониана гармонич. осциллятора получена его матрица плотности. В. Ц.

31897. О методах сравнительного расчета различных свойств. Карапетьянц М. Х., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 7, 1328—1333

В общей форме рассмотрено шесть методов сравнительного расчета различных свойств в-в, четыре из них распространены с двух рядов в-в (соответственно с двух в-в и с двух значений переменного параметра) на несколько рядов в-в (на несколько в-в и на несколько значений переменного параметра). Это распространение иллюстрировано на частных примерах ионизационного потенциала, вязкости, диэлектрич. проницаемости, коэфф. активности, теплоемкости и стандартной энтропии. См. также РЖХим, 1954, 19578. М. К.

31898. О соотношении между теплотой образования химических соединений и положением элементов в таблице Д. И. Менделеева. Шишокин В. П., Тр. Ленингр. политехн. ин-та, 1955, № 180, 117—128 См. РЖХим, 1955, 203.

31899. Значения термодинамических функций некоторых веществ до 12 000°К. Фиккетт, Кау-

а н (Values of thermodynamic functions to 12 000°K for several substances. Fickett W., Cowan R. D.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 7, 1349—1350 (англ.)

В интервале 3000 — 12 000° K вычислены и табулированы приближенные значения $(H^\circ - H_0^\circ)/RT$ и S°/R для H_2, CO, N_2, O_2, C_2, CO_2, H_2O и C (графит). Расчет произведен по ур-ниям: $(H^\circ - H_0^\circ)/RT = a + bT + cT^2 + dT^3$ и $S^\circ/R = a \ln T + 2bT + 3/2cT^2 + 4/3dT^3 + e$, коэфф. которых приведены для интервалов 500 — 3000 и 3000 — 12 000° K. М. К.

31900. Метод определения и корреляции термодинамических данных. Ш о м е й т (A method for evaluating and correlating thermodynamic data. Shomate C. Howard), J. Phys. Chem., 1954, **58**, № 4, 368—372 (англ.)

Описан метод расчета термодинамич. свойств, позволяющий: сглаживать данные по зависимости энтальпии в-ва от т-ры при высоких т-рах и согласовывать эти данные с температурной зависимостью теплоемкости при низких т-рах (обсуждено влияние неточности в значениях $(C_p)_{298,16}$), определять теплоты плавления и фазовых превращений при высоких т-рах и вычислять энтальпию в-ва при высоких т-рах по его теплоемкости. М. К.

31901. Энтропия, теплоемкость и теплоты превращения 1,2,3-триметилбензола. Т е й л о р, Д ж о н с о н, К и л п а т р и к (Entropy, heat capacity, and heats of transition of 1,2,3-trimethylbenzene. Taylor R. Dean, Johnson B. H., Kilpatrick John E.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 7, 1225—1231 (англ.)

Теплоемкость, теплоты и т-ры превращений 1,2,3-триметилбензола (**I**), содержащего 0,010 ± 0,009 мол. % примесей, исследованы в 2 калориметрах в интервале 20—300° K. Один из них, подобный описанному ранее (Ruehrwein R. A., Huffman H. M., J. Amer. Chem. Soc., 1943, 65, 1620), не давал достаточной точности ниже 74° K; подробно описан другой калориметр, сконструированный авторами. Тройная точка чистого **I** отвечает 247,809 ± 0,002° K; $\Delta H_{\text{плавл}} = 1955{,}1 \pm 2{,}0$ *кал/моль*. Определение т-ры 1-го превращения (230,27°K) затруднялось медленным переходом одной твердой фазы в другую; $\Delta H_1 = 319{,}3 \pm 3{,}0$ *кал/моль*. 2-е превращение наблюдалось при 218,70° K; $\Delta H_2 = 157{,}4 \pm 3{,}0$ *кал/моль*. Энтропия (*S*) **I** в жидком состоянии равна 64,04 ± 0,1 энтр. ед. (при 25°). Теплота испарения при 25°, 11725 *кал/моль*, была определена ранее (Osborne N. S., Ginnings D. C., J. Res. Natl. Bur. Standards, 1947, **39**, 453). Давление пара при 25°, равное 1,49 *мм*, найдено экстраполяцией литературных данных. По ранее описанному методу (Taylor, Wagman, Williams, Pitzer, Rossini, J. Res. Natl. Bur. Standards, 1946, **37**, 95) рассчитана *S* для **I** в состоянии идеального газа: 91,98 ± ±0,15 энтр. ед. (при 25° C). Ю. Т.

31902. Термодинамическое исследование фтора. Б я Р е С е б (불소의 열역학적 연구. 배래섭), 조선민주주의인민 공화국과 학원 학보, Чосôн Минчучуый инмин конъхвагук квахакуон хакбо, Вестн. АН Корейской НДР, 1954, № 4, 67—75 (кор.)

На основании значения $w_e = 790$ *см*$^{-1}$ (Glockler G., J. Chem. Phys., 1948, **14**, 842) вычислены термодинамич. свойства фтора — энергия диссоциации (54 *ккал/моль*), электронное сродство (90,2 *ккал/г-атом*). Вычислены и табулированы значения $-(F^\circ - E_0^\circ)/T$ для F и $-(F^\circ - E_0^\circ)/T$, $(H^\circ - E_0^\circ)/T$, S°, C_p° для F_2 и константы диссоциации E_2 в интервале 298,1—2500° K. М. К.

31903. Условия равновесия системы углерод — кислород. Х о р в а т (A szén — oxigén-rendszer egyensúlyi viszonyai. Horváth Zoltán), Magyar tud. akad. müsz. tud. oszt. közl., 1954, **13**, № 1—4, 239—269 (венг.)

Рассмотрены термодинамич. свойства углерода и кислорода и термодинамика р-ций образования CO и CO_2. М. К.

31904. Теплота образования карбонила никеля. С а й к с, Т а у н ш е н д (The heat of formation of nickel carbonyl. Sykes K. W., Townshend S. C.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2528—2529 (англ.)

Измерена скорость образования карбонила Ni (**I**) из CO и Ni-порошка при т-рах 50, 104, 114, 125 и 136°. По найденным значениям конц-ий реагентов и заимствованным из литературы значениям функций свободной энергии $G^\circ - E_0^\circ$ вычислены значения энергии образования ΔE_0° (отвечающие действительной при условии равновесности конц-ий). Увеличение рассчитанной $-\Delta E_0^\circ$ (от 29,57 до 34,08 *ккал*) указывает, что по мере увеличения т-ры система приближается к равновесию; постоянство (в пределах точности эксперимента) значения ΔE_0° при 125 и 136° свидетельствует о достижении равновесия при этих т-рах. Определенная таким образом $-\Delta E_0^\circ = 34{,}1$ *ккал*, а соответствующая стандартная теплота образования газообразного **I** $\Delta H_{298}^\circ = -36{,}5$ *ккал*. Ошибка, вероятно, составляет ± 0,8 *ккал*, главным образом за счет возможной неточности (в пределах 2%) функции свободной энергии для **I**. Ю. Т.

31905. Теплоты сгорания и образования некоторых метоксиполисиланов и-полисилоксанов; энергия Si — O-связи. Т а н а к а, В а т а с э (Heats of combustion and formation of some methoxy-polysilanes and-polysiloxanes: Si — O bond energy. Tanaka Toshio, Watase Takeo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 4, 258—260 (англ.)

Измерены при 20° теплоты сгорания тетраметоксисилана $Si(OCH_3)_4$ (**I**) (т. кип. 122°/760 *мм* рт. ст., $d_4^{20} = 1{,}034$, $n_D^{20} = 1{,}3688$), гексаметоксидисилоксана $Si_2O(OCH_3)_6$ (**II**) (118,5°/30 *мм* рт. ст.; 1,122; 1,3818), октаметокситрисилоксана $Si_3O_2(OCH_3)_8$ (**III**) (95,6°/2 *мм* рт. ст.) и гексаметоксидисилана $Si_2(OCH_3)_6$ (**IV**) (98°/20 *мм* рт. ст., 1,095; 1,4070). Теплоты сгорания при постоянном давл. (*ккал/моль*) равны: 694 (**I**), 1056 (**II**), 1399 (**III**), 1150 (**IV**). Вычислены значения стандартных теплот образования (*ккал/моль*): 300 (**I**), 539 (**II**), 798 (**III**), 445 (**IV**) и энергии Si — O-связи (101—102 *ккал*), которая несколько ниже, чем для аморфного кремнезема. (Часть статьи опубликована в РЖХим, 1955, 28447.) М. К.

31906. Теплоты сгорания и образования некоторых кремнийорганических соединений. Т а н а к а, Т а к а х а с и, О к а в а р а, В а т а с э (Heats of combustion and formation of some organosilicon compounds. Tanaka Toshio, Takahashi Ukiko, Okawara Rokuro, Watase Takeo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 1, 15—18 (англ.)

Измерены при 20° теплоты сгорания диметилдиэтоксисилана $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$ (**I**) (т. кип. 113°/760 *мм* рт. ст.; $d_4^{20} = 0{,}8410$; $n_D^{20} = 1{,}3815$; $MR_D = 41{,}10$), ди-*н*-пропилдиэтоксисилана $(н\text{-}C_3H_7)_2Si(OC_2H_5)_2$ (**II**) (85°/20 *мм* рт. ст.; 0,8558; 1,4100; 59,10), диэтилсиландиола $(C_2H_5)_2Si(OH)_2$ (**III**) (т. пл. 96°; $d_4^{20} = 1{,}134$), гексаметилциклотрисилоксана (**IV**) (134°/760 *мм*; т. пл. 64°) и гексафенилциклотрисилоксана $[(C_6H_5)_2SiO]_3$ (**V**) (290,300°/1 *мм* рт. ст.; т. пл. 190°). Теплоты сгорания при постоянном давлении равны: (*ккал/моль*) **I** 1119, **II** 1751,

III 782, IV 1407, V 4810. Вычислены значения стандартных теплот образования (*ккал/моль*): I 200, II 217, III 212, IV 396, V 225. Последние величины сопоставлены с их значениями, вычисленными по энергиям связей. М. К.

31907. Равновесие $3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$ и влияние на него активного состояния твердых веществ. Ройен, Рейнхардт (Das Gleichgewicht $3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$ und seine Beeinflussung durch den aktiven Zustand der Bodenkörper. Royen P., Reinhardt H.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **280**, № 1-3 24—39 (нем.)

Изучалось окисление железа до Fe_3O_4 парами воды в статич. системе ниже 550°. Парц. давление водяных паров над твердым в-вом измерялось ранее описанным методом (Emmett P. H., Shultz J. F., J. Amer. Chem. Soc., 1932, **54**, 3780). Экспериментально найденная константа равновесия при т-рах ниже 550° отличается от константы, подсчитанной термодинамически, тем больше, чем ниже т-ра. Эта несогласованность объяснена образованием Fe_3O_4 в активной форме. Рентгенографич. исследования показали, что частички Fe_3O_4, образующиеся при 360°, имеют заметно нарушенную решетку в отличие от Fe_3O_4, образующейся при 550°. Э. Ч.

31908. Теплоты, свободные энергии и энтропии образования комплексов алкилбензолов с иодом. Кифер, Андрюс (The heats, free energies and entropies of formation of alkylbenzene-iodine complexes. Keefer R. M., Andrews L. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2164—2168 (англ.)

Спектрофотометрическим методом, детали которого описаны ранее (J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 4500) определены константа равновесия, ΔH, ΔF и ΔS р-ции взаимодействия полиалкилбензолов: *п*-ксилола, мезитилена, *симм*-триэтилбензола, *симм*-три-*трет*-бутилбензола (I), дурола, гексаметилбензола, гексаэтилбензола (II), а также *трет*-бутилового спирта с иодом в р-ре CCl_4. Интенсивность поглощения УФ-света р-рами измерялась как функция изменения конц-ий комплекса при т-рах 1,6, 25,0 и 45,8°. Показано, что, как правило, изменения ΔH и ΔS, наблюдаемые для ряда комплексов полиалкилбензолов, донорная сила которых изменяется в широких интервалах, связаны между собой и с изменением ΔF линейной зависимостью. За исключением комплексов с I и II термодинамич. константы становятся все более отрицательными с увеличением алкильного замещения ароматич. донорного ядра. По мнению авторов, алкильные группы II препятствуют тесному приближению акцептора-иода к π-электронам донора, комлексная связь является слабой и ее образование сопровождается относительно малым ΔS. В меньшей степени пространственные затруднения сказываются на прочности комплекса I с иодом. Ю. Т.

31909. Энтропия водных ионов. Пауэлл (The entropies of aqueous ions. Powell R. E.), J. Phys. Chem., 1954, **58**, № 7, 528—533 (англ.)

Путем вычитания из парц. энтропии ($\bar{S}^\circ_2$) внутренней энтропии (вращательной и колебательной составляющей) найдена поступательная составляющая энтропии ($S_{пост}$) неэлектролитов, растворенных в бензоле и воде. $S_{пост}$ в-в, растворенных в бензоле, мало зависит от мол. веса; для небольших молекул она примерно такая же, как и для атомов инертных газов. Составляющие исключение H_2O, HF, SO_2 и J_2 образуют, повидимому, хим. соединения с бензолом. $S_{пост}$ неэлектролитов в воде меньше по абс. значению, чем в бензоле, и уменьшается с увеличением мол. веса для более сложных органич. в-в. Энтропия одноатомных и многоатомных ионов в водн. р-ре описывается ранее предложенными эмпирич. ур-ниями (Powell R. E., Latimer W. M., J. Chem. Phys., 1951, **19**, 1139; РЖХим, 1955, 39710). Ур-ние для одноатомных ионов может быть упрощено: $\bar{S}^0_2 = 47 - 154\, Z/r_e^2$, где r_e— эффективный радиус иона в р-ре (см. ссылки). Дана попытка оценить энтропии ионных активированных комплексов для некоторых р-ций. К. Я.

31910. Влияние концентрации растворов кислот на тепловой эффект их взаимодействия с гидратами окисей цинка и бария. Щукарев С. А., Лилич Л. С., Латышева В. А., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 8, 1444—1448

Определены теплоты взаимодействия $Zn(OH)_2$ (I) и $Ba(OH)_2$ (II) с р-рами к-т различных конц-ий (1,3 и 4 н.). I приведен во взаимодействие с хлорной и галогеноводородными к-тами, II — только с HCl. Для исследования употреблен тот же полумикрокалориметр, что и в предыдущей работе (РЖХим, 1954, 16016). Из рассмотрения результатов измерений совместно с ранее полученными данными (см. вышеприведенную ссылку) установлено, что тепловой эффект ΔH взаимодействия II с HCl практически не зависит от конц-ии к-ты. ΔH взаимодействия I с HCl, HBr и HJ при повышении конц-ии р-ров к-т от 1 до 4 н. проходят через минимум экзотермичности, что объяснено появлением в р-ре галогенидных комплексов Zn. Увеличение конц-ии р-ров $HClO_4$ от 1 до 4 н. ведет к постепенному понижению экзотермичности ΔH взаимодействия I с к-той. Своеобразное изменение ΔH в этом случае предположительно объяснено зависящим от конц-ии к-ты взаимодействием ионов Zn^{2+} с водой. На основании полученных данных вычислены теплоты гидратации ионов Ba^{2+} и Zn^{2+}, равные соответственно 313 и 499 *ккал*, что хорошо совпадает с литературными данными (напр., Яцимирский К. Б., Термохимия комплексных соединений, М., 1951). Ю. З.

31911. Энтальпии смешения и смешиваемость ацетона, бензола и воды. Мёбиус (Mischungsenthalpien und Mischbarkeit von Aceton, Benzol und Wasser. Möbius Hans-Heinrich), J. prakt. Chem., 1955, **2**, № 1—2, 95—104 (нем.)

Измерены теплоты смешения в системе ацетон — бензол при 20 и 30° для 5 конц-ий ацетона x_A (мольная доля) от 0,0666 до 0,9285. Ввиду того, что даже малые (~0,35%) примеси воды в ацетоне сильно (на ~11%) увеличивают результат, осушению было уделено особое внимание. На основании полученных результатов (почти совпадающих при 20 и 30°) даны ур-ния для интегральной ΔH_{AB} и парц. $\overline{\Delta H_B}$ молярных энтальпий смешения: $\Delta H_{AB} = 237{,}178\, x_A - 779{,}148\, x_A^2 + 1660{,}139\, x_A^3 - 2150{,}944\, x_A^4 + 1401{,}408\, x_A^5 - 368{,}634\, x_A^6$ (кривая имеет вид равносторонней параболы с максимумом ~35 *кал/моль* при $x_A \approx 0{,}5$) и $\overline{\Delta H_B} = x_A^2\,(779{,}148 - 3320{,}278\, x_A + 6452{,}831\, x_A^3 - 5605{,}632\, x_A^3 + 1843{,}169\, x_A^4)$ (монотонное возрастание от 0 до 149,2 *кал/моль*); аналогичным образом ΔH_A монотонно убывает от 237,2 *кал/моль* до 0. Такие же измерения (при 20° для 12 разных конц-ций) и вычисления выполнены для системы ацетон — вода. Здесь все кривые немонотонны, все $\overline{\Delta H}$ знакопеременны. $\overline{\Delta H_A}$ и $\overline{\Delta H_{H_2O}}$ определялись графически. Вычислена энтальпия смешения при образовании насыщ. (x=0,0026) р-ра воды в бензоле (20,8 *кал/моль*). Методом титрования изучены взаимные растворимости в тройной системе ацетон — бензол — вода и с помощью рефрактометра измерены соответствующие показатели преломления; рассчитана кривая распределения ацетона между бензолом и водой. В. У.

31912. О распределении дейтерия при изотопном обмене водорода. В а р ш а в с к и й Я. М., В а й с б е р г С. Э., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 3, 523—532

В общем виде рассмотрен вопрос о степенях отклонения равновесного распределения дейтерия в р-циях изотопного обмена от равномерного. Показано, что при определенных допущениях можно рассчитать коэфф. распределения α в случае р-ций с участием молекул, содержащих любое число атомов водорода с неточностью, не превышающей 5%. Показано, что α для дейтерия при обмене между двумя в-вами может быть представлен отношением двух величин β-факторов, которые вычисляются из частот колебаний молекул только одного из в-в, независимо от того, с каким в-вом оно вступает в обмен. Рассчитаны значения β и α для большого числа водородсодержащих в-в. Дана температурная зависимость β; β однозначно определяется положением элемента, связанного с водородом, в таблице Менделеева. Дано объяснение этой зависимости с учетом строения электронной оболочки атомов и радикалов, связанных с атомами водорода, вступающими в обмен. Я. В.

31913. Термодинамическая оценка данных о равновесии жидкость — пар бинарных систем. Т е й с с е н (Thermodynamic evaluation of binary vapour-liquid equilibria. T h i j s s e n H. A. C.), Chem. Engng. Sci., 1955, **4**, № 2, 75—80 (англ.; рез. франц.)

Предлагается основанный на применении ур-ния Дюгема графич. метод определения данных о равновесии жидкость — пар бинарных систем по т-ре кипения при постоянном давлении, учитывающий изменение коэфф. активности с изменением т-ры и отклонение поведения паров от законов идеальных газов. Приводится пример применения метода для определения данных о равновесии в системе метилциклогексан — толуол. В. К.

31914. Графическое определение теплот испарения. Л е м л и к, Х о к (Chart aids estimation of latent heats of vaporization. L e m l i c h R o b e r t, H o k e R o n a l d), Chem. Engng, 1954, **61**, № 4, 226 (англ.)

Указано на возможность использования номографа для определения зависимости теплоты испарения от т-ры по одному значению этой величины. М. К.

31915. Аддитивность температуры кипения вещества. Г о л я к о в П. А., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 7, 1145—1146

Указано на аддитивность выражений $T\sqrt{M}$ (1), $T\sqrt{m}$ и $MT/\sqrt{m}$ (T — т-ра кип., °K; M — мол. вес, m — общее число валентных связей в молекуле) в гомологич. рядах. Аддитивность (1) иллюстрируется на примере *н*-алканов (от C_2H_6 до $C_{19}H_{40}$) и 1-алкенов (от C_2H_4 до $C_{12}H_{24}$). М. К.

31916. Давление пара полония. Б р у к с (The vapor pressure of polonium. B r o o k s L e R o y S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3211 (англ.)

В интервале 0,3—90 *мм* измерено ранее описанным методом (J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 227) давление пара полония. Препарат получался семикратной вакуумной дистилляцией с последующим восстановлением водородом. Эксперим. данные в интервале 738—745° описываются ур-нием $\lg p = -(5377{,}8 \pm 6{,}7)/T + 7{,}2345 \pm 0{,}0068$, из которого т. кип. равна $962{,}04 \pm 1{,}93°$ и теплота испарения $24{,}597 \pm 0{,}031$ *ккал/моль*. М. К.

31917. Давление насыщения хлоридов $MnCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$ и $NiCl_2$. Ш е ф е р, Б а й е р, Б р е й л ь, Э т ц е л ь, К р е л ь (Sättigungsdruck der Chloride $MnCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$ и $NiCl_2$. S c h ä f e r H a r a l d, B a y e r L i s e l, B r e i l G ü n t h e r, E r z e l K a r l, K r e h l K u r t), Z. anorg. und allgem. Chem., 1955, **278**, № 5—6, 300—309 (нем.)

Ранее подробно описанным (Schäfer H., Krehl K., Z. anorgan. Chem., 1949, **259**, 53; Z. anorgan. und allgem. Chem. 1952, **268**, 25 и 35) методом уноса измерены т-ры кипения или сублимации при атм. давлении. Используя данные (Moore G. E., J. Amer. Chem. Soc., 1943, **68**, 1700) по теплоемкости жидких и газообразных хлоридов, автор получил ур-ния для давления пара, теплоты L (*ккал/моль*) и энтропии ΔS (энтр. ед.) испарения: для $MnCl_{2\,жидк.}$ (т. пл. 650°C) $\lg p_{жидк.}(атм) = 20{,}809 - 10605{,}5/T - 4{,}3282 \lg T$; $T_{кип} = 1504°$ K (760 *мм*) $L_{298} = 45{,}97$; $L_{1504} = 35{,}60$. Для $FeCl_{2\,жидк}$ (т. пл. 667°C) $\lg p_{жидк}\ (атм) = 23{,}6474 - 9475{,}6/T - 5{,}2341 \lg T$; $T_{кип} = 1285°$K (760 *мм*), $L_{298} = 40{,}26$; $L_{1285} = 29{,}99_6$. Для твёрдого $CoCl_2$ $\lg p_{тв}\,(атм) = 14{,}6772 - 13720{,}7/T - 1{,}5953 \cdot 10^{-3}T - 0{,}4580 \lg T$; теплота сублимации $L_{298} = 61{,}87$; $T_{пл} = 740 \pm 2$°C; для $CoCl_{2\,жидк}$ $\lg p\,(атм) = 23{,}6066 - 10463{,}5/T - 5{,}0328 \lg T$; $T_{кип} = 1326°$ K; (760 *мм*) $L_{298} = 44{,}90$; $L_{1326} = 34{,}62$; кривые для $p_{тв}$ и $p_{жидк}$ пересекаются при 743° C. Для $NiCl_2$ данные получены только для сублимации: $\lg p_{тв}\,(атм) = 16{,}5399 - 13263{,}4/T + 0{,}1300 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} - 0{,}3453 \cdot 10^{-3}T - 1{,}7615 \lg T$; $T_{субл} = 1243°$K (760 *мм*); $L_{298} = 59{,}11$; $L_{1243} = 53{,}81$. В. С.

31918. Дистилляция субгалогенидов алюминия. Г р о с с (The subhalide distillation of aluminium. G r o s s P.), Gongr. internat. aluminium, 1954, **1**, juin, 167—171 (англ.; рез. франц.)

Рассмотрено испарение субгалогенидов Al и принципы, лежащие в основе произ-ва чистого Al через субгалогениды. Обсуждены равновесия образования субгалогенидов Al. Некоторые из этих равновесий представляют интерес для извлечения Al из его сплавов с помощью других процессов. Описаны методы, которые применялись для измерения этих равновесий. В. С.

31919. Давление паров системы хлорид натрия — хлорид алюминия. Д ь ю и н г (Vapor pressures of the system sodium chloride-aluminum chloride. D e w i n g E. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2639—2641 (англ.)

Измерено давление пара расплавов $NaCl-AlCl_3$, содержащих 50—67 мол.% $AlCl_3$. Давление пара измерялось статич. методом; при более высоких т-рах применялся метод потока. Рассчитаны дифференциальные теплоты и энтропии растворения Al_2Cl_6. Зависимость $\lg p_{атм}$ от т-ры выражена ур-нием: $\lg p_{атм} = -(17070 - \Delta\overline{H})/4{,}576T + (136{,}60 - \Delta\overline{S})/4{,}576 - 8{,}052 \lg T$. Опыты по методу потока показали, что для системы, содержащей ~56 мол.% $AlCl_3$, в паровой фазе Na не обнаружен, но из расплава с ~50 мол. % $AlCl_3$ при т-ре выше 550° отгоняются значительные кол-ва Na. Авторы предполагают, что Na перегоняется в виде летучего соединения $NaAlCl_4$, теплота р-ции NaCl (газ) + $AlCl_3$(газ) = $NaAlCl_4$ (газ) составляет ~50 *ккал*. Л. Б.

31920. Измерение малых давлений паров анилина. Р ё к (Messung sehr kleiner Anilindampfdrucke. R ö c k H.), Z. Phys. Chem. (Frankfurt), 1955, **4**, № 3/4, 242—245 (нем.)

Тремя различными методами, подробно изложенными в статье, измерены давления пара анилина в интервале т-р от —5,9 до + 80,1°. Анилин подвергался ректификации на колонке с 15 теоретич. тарелками при $p = 100$ *мм* рт. столба. Сравнение полученных опытных данных с литературными показывает, что последние лежат несколько выше. Для интервала 0—80° $\lg p = 8{,}977 - 2728/T$ (± 2%). С. Б.

31921. Давление насыщенного пара бензола, толуола, этилбензола, стирола, кумола и бромбензола между 10 и 760 торр. Дрейер, Мартин, Вебер (Die Sättigungsdampfdrucke von Benzol, Toluol, Äthylbenzol, Styrol, Cumol und Brombenzol zwischen 10 und 760 Torr. Dreyer R., Martin W., Weber U. von), J. prakt. Chem. 1955, 1, № 5-6, 324—328 (нем.)

Давление насыщ. пара бензола, толуола, этилбензола, стирола, кумола и бромбензола измерялось эбулиометрич. методом в интервале 10—760 *мм* рт. ст. Исходные в-ва подвергались тщательной очистке. Вычислены константы ур-ния $\lg p = A + B/T + C \lg T$. Для этилбензола ур-ние должно быть дополнено членом D/T^2. По ф-ле $\lg \alpha = \lg p_1 - \lg p_2$ вычислена относительная летучесть α бинарных систем этилбензол — стирол (при 130° $\alpha = 1{,}1072$, при 100° $\alpha = 0{,}1272$, при 60° $\alpha = 0{,}1549$) и кумол—бромбензол (для исследованного интервала давлений $\alpha = 1{,}096$). С. Б.

31922. Равновесие жидкость — пар в системе метилциклогексан — толуол при давлениях ниже атмосферного. Уибер (Vapor-liquid equilibria for system methylcyclohexane-toluene at subatmospheric pressures. Weber James H.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 3, Part 1, 454—457 (англ.)

Равновесие жидкость — пар в системе метилциклогексан — толуол изучалось ранее описанным методом (Othmer D. F. Industr. and Engng Chem., 1948, 20, 763) при давл. 400 и 200 *мм* рт. ст. Состав равновесных фаз определялся рефрактометрически; погрешность в определении состава $\pm 0{,}4$ мол.%. Вычислены коэфф. активности (γ) обоих компонентов и построены графики зависимости γ от состава смеси. С повышением т-ры система приближается к идеальной; уменьшение давления от 760 до 200 *мм* рт. ст. вызывает (при постоянном составе) увеличение γ. С. Б.

31923. Азеотропы 2-бутоксиэтанола с алкилбензолами. Киффер, Холрайд (Azeotropes of 2-butoxyethanol with alkyl benzenes. Kieffer William F., Holroyd Richard A.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 3, Part 1, 457—458 (англ.)

Исследованы бинарные системы, образованные 2-бутоксиэтаном (I) со следующими алкилбензолами: 1,2-диметилбензолом, изопропилбензолом, 1,3,5-триметилбензолом, *трет*-бутилбензолом, *втор*-бутилбензолом, 1-метил-4-изопропилбензолом и *н*-бутилбензолом. Равновесие жидкость — пар определялось методом, описанным ранее (Rogers J. W. и др., J. Chem. Educ., 1947, 24, 491). Анализ равновесных фаз проводился рефрактометрически. Погрешности при определении состава и т-ры кипения азеотропных смесей не превышали $\pm 0{,}3$ мол.% и $\pm 0{,}05°$. Во всех исследованных бинарных системах, за исключением системы 1,2-диметилбензол — I образуются азеотропные смеси. Получено эмпирич. ур-ние, связывающее состав (x) и т-ру кипения ($t_{аз}$) азеотропной смеси, $\lg x = 0{,}0479 (273{,}1 + t_{аз}) - 19{,}33$. С. Б.

31924. Полиазеотропные системы толуола с изобутанолом и парафиновыми гомологами газолиновой фракции, кипящими в интервале 100 — 130° С. Коминек-Щепаник (O układach poliazeotropowych toluenu z szeregiem homologicznym wglowodorów parafinowych zawartych w benzynie o temp. wrzenia 100° — 130° C i izobutanolem. Kominek-Szczepanik Maria), Roczn. chem., 1955, 29, № 2—3, 945—947 (польск.; рез. англ.)

Пользуясь предложенным ранее методом (Swiętosławski W., Przem. chem., 1951, 30, 363) изучения полиазеотропов при помощи лабор. ректификационной колонки, автор исследовал: 1) тройные системы толуол — изобутиловый спирт — один из гомологов парафинового ряда (включая изомеры), выделенных из газолиновой фракции при т-рах от 100 до 130°, и 2) четырехкомпонентные системы, состоящие из воды и указанных выше компонентов. Проведенными исследованиями было установлено, что изученные системы дают тройные и четверные азеотропы. Т-ры кипения найденных азеотропных смесей лежат в интервале 102—121°. С. Б.

31925. Гетероазеотропизм в двухкомпонентных регулярных растворах. Стецкий (O heteroazeotropii w roztworach ściśle prawidłowych dwuskładnikowych. Stecki Jan), Roczn. chem., 1955, 29, № 2-3, 954—956 (польск.; рез. англ.)

Исходя из рассмотрения зависимости свободной энергии от состава, выведены ур-ния для определения состава (y) и давление пара (p) для регулярных р-ров: $y = \mathring{p}_b / \mathring{p}_a + \mathring{p}_b$ (1), $p = (\mathring{p}_a + \mathring{p}_b)\, x^* \exp[w(1 - x^*)^2/RT]$, где $\mathring{p}_a$ и $\mathring{p}_b$ — давления паров чистых компонентов A и B, x^* — растворимости компонентов A в B или B в A при заданной т-ре T и w — параметр неидеальности при т-ре T (Prigogine J., Defay R., Thermodynamique, Chimique, Luttich, 1946). Ур-ние (1) справедливо не только для регулярных р-ров, но во всех случаях, когда имеет место симметричная зависимость свободной энергии от состава. В точке перехода гетероазеотропа в гомогенный значения производных состава жидкости и пара по т-ре не равны. В. Г.

31926. Фазовые переходы первого и второго рода. Херст (Phase transitions of the first and second orders. Hurst C.), Proc. Phys. Soc., 1955, B68, № 8, 521—525 (англ.)

Чисто термодинамич. путем получено ур-ние $\Delta C_p/T = 2(dp/dT)\Delta(v\alpha) - (dp/dT)^2 \Delta(vk) + (d^2p/dT^2)\Delta v$, где α — коэфф. расширения, k — изотермич. сжимаемость, а Δ означает скачок при фазовом переходе; это ур-ние пригодно для переходов любого порядка. При $\Delta S = 0$, $\Delta v = 0$ оно переходит в ур-ние Эренфеста, а при весьма малых Δv дает приближенно $dp/dT = (1 + \varepsilon)\,[\Delta(v\alpha)/\Delta(vk)]$, $d^2p/dT^2 = E/\Delta v$, где $\varepsilon = -[1/\Delta(v\alpha)]\,[d(\Delta v)/dT]$, $E = (\Delta C_p/T) - \{[\Delta(v\alpha)]^2/\Delta(vk)\}$. Отсюда фазовый переход второго рода рассматривается как предельный случай фазового перехода первого рода при $\Delta v \to 0$. Кривая фазового перехода второго рода конечного протяжения возможна лишь тогда, когда свойства в-ва обеспечивают выполнение условия $E_0 = 0$, где $E_0 \equiv E_{\Delta v \equiv 0} \equiv (\Delta C_p/T) - [v(\Delta\alpha)^2/\Delta k]$. Полученные результаты применяются к анализу перехода He I — He II, для которого, как показывает расчет, отклонения от фазового перехода второго рода ничтожны. В. У.

31927. К вопросу о теплоемкости растворов. Скрипов В. П., Ж. физ. химии, 1955, 29, № 9, 1634—1639

Предлагается зависимость между теплоемкостью р-ра и флюктуациями конц-ий. Ранее (РЖХим, 1956, 18737) было показано существование острого максимума c_p для системы триэтиламин—вода в области крит. т-ры. При 19,5° изучена зависимость c_p от состава для системы нитробензол — гептан (с верхней крит. точкой $t_{кр} = 19{,}0°$); максимум c_p соответствует составу $\sim$50 мол. %. Проведены измерения c_p систем, обладающих полной взаимной растворимостью, для которых имеются данные по релеевскому рассеянию (метиловый спирт (I) — бензол, I — хлорбензол и I — четыреххлористый углерод (II)). Во всех случаях кривая состав — c_p отклоняется от аддитивной прямой и имеет выпуклую форму; кривые рассеяния имеют максимум в средней части интервала конц-ий. Используя лите-

ратурные данные по плотности, адиабатич. сжимаемости и температурному коэфф. объемного расширения, вычислены c_v. Построены графики зависимости $\Delta c_p / c_{p\,\text{ид}}$ — состав и $\Delta c_v / c_{v\,\text{ид}}$ — состав ($c_{p\,\text{ид}}$ и $c_{v\,\text{ид}}$ — теплоемкости р-ра, найденные в предположении идеальности системы; $\Delta_{cp} = c_p - c_{p\,\text{ид}}$). Максимум теплоемкости для c_v выражен более отчетливо, поэтому для сопоставления с данными релеевского рассеяния следует использовать c_v (c_p существенно зависит также от флюктуаций плотности). Изменение c_v с конц-ией имеет качественно тот же характер, что и интенсивность света, рассеянного на флюктуациях конц-ии. Исследована также c_p системы бензол — **II**, для которой не было обнаружено аномалии «концентрационного» рассеяния света; как и следовало ожидать, c_p также не имеет максимума. Н. П.

31928. О равновесии графит — алмаз. Берман, Саймон (On the graphite — diamond equilibrium. Berman R., Simon Francis), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 5, 333—338 (англ.)

На основе новых эксперим. данных о термодинамич. свойствах графита и алмаза рассчитана кривая равновесия графит — алмаз до 1200°K. Согласно расчету равновесные давления P = 13 500; 16 150; 18 250; 23 000; 28 500; 34 000 и 39 500 *атм* отвечают соответственно т-рам T = 0; 298,16; 400; 600; 800; 1000 и 1200° K, причем при давлениях выше указанных устойчивым является алмаз. Обоснована линейная экстраполяция кривой равновесия для $T > 1200°$ K; при этом предполагается равенство теплоемкостей c_p графита и алмаза и независимость разности уд. объемов от T и P. Точность экстраполяции по ур-нию $P_{(атм)} = 7000 + 27\,T$ (°K) (при $T > 1200$°K) оценивается в 5%. Д. Т.

31929. О точках перехода в кристаллах гексагидрита нитрата никеля. Жафре, Родье (Sur les points de transition des cristaux de nitrate de nickel hexahydraté. Jaffray Jean, Rodier Noël), J. rech. Centre nat. rech. scient., 1955, № 31, 252—255 (франц.)

Автор обнаружил превращения второго рода при 150, 169 и 206° K и первого рода при 242 и 263° K. О. Д.

31930. Критические температуры органических соединений. Ван-Хекке (La température critique des composés organiques. Van Hecke F.), Ann. Soc. scient. Bruxelles. Ser. 1, 1955, **69**, № 1, 11—22 (франц.)

Для вычисления крит. т-ры органич. в-в предложено ур-ние $T_{кр} = m(dT/dP)_{T_b} + b$, где $T_{кр}$ — крит. т-ра, $(dT/dP)_{T_{кип.}}$ — коэфф., характеризующий изменение т-ры кипения с давлением в т. кип., m и b — постоянные для данного класса соединений (парафины, алифатич. спирты и т. д.). Указаны значения m и b для 10 групп соединений. Эксперим. значения $T_{кр}$ сопоставлены с вычисленными; среднеарифметическое расхождение между ними для 124 в-в составляет 0,7% (3,6°). М. К.

31931. О кинетике превращения кварца в тридимит. Синельников Н. Н., Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 3, 555—558

В ранее описанном калориметре (РЖХим, 1954, 39256) исследована кинетика превращения кварца в тридимит. В опытах применялись зерна кварца различной крупности от 5 до 208 μ (99,90% SiO_2). Минерализаторами являлись Na_2WO_4 и карбонаты Li, Na и K. Наиболее быстро р-ция протекает в присутствии расплава Na_2WO_4. Кол-во тридимита устанавливалось сравнением величины теплоты γ — β-превращения тридимита с известным значением для равновесного тридимита. Автор полагает, что жидкая фаза минерализатора, смачивая зерна кристалла, уменьшает поверхностное натяжение на границе раздела жидкость — кристалл, что ускоряет перерождение зерна. Первой фазой превращения кварца в тридимит является кристобалит, имеющий наименьшее поверхностное натяжение. Микроскопич. анализ показывает одновременное присутствие всех трех модификаций кремнезема. Максимальная скорость превращения кристобалита в тридимит наблюдается для определенных размеров частиц. Л. Р.

31932. Исследование явления «паровой змейки». Вершингел, Шифф (Investigations of the «vapor snake» phenomenon». Verschingel R., Schiff H. I.), J. Chem. Phys., 1954, **22**, № 4, 723—725 (англ.)

Явление впервые наблюдалось для циклогексана (Phibbs M. K., Schiff H. I., J. Chem. Phys., 1949, **17**, 843). При погружении запаянной ампулы с чистым и хорошо обезгаженным циклогексаном в холодильную смесь на поверхности жидкости образуется твердая корка с маленьким пузырьком пара под ней. Из этого пузырька через жидкость быстро прорастает тоненькая змеевидная трубочка, причем жидкость постепенно затвердевает от стенок ампулы внутрь. По окончании затвердевания вся ампула заполнена прозрачным твердым в-вом с вплетенной внутри его узенькой трубочкой, от стенок которой на несколько миллиметров внутрь прозрачного в-ва выдаются белые кристаллы. Исследовалось 50 в-в, из которых это явление наблюдалось у 20. Если давление пара в-ва в тройной точке ниже 1 *мм* рт. ст., явление не удается наблюдать. Авторы пытаются объяснить явление. Полость «змейки» (З) заполнена паром, а затвердевание происходит на границе между жидкостью и паром, так как в-ва, у которых наблюдается З, имеют низкую теплоту плавления при нормальном значении теплоты испарения. Поэтому З прорастает в сторону еще не затвердевшей жидкости. Т-ра кончика З всегда равна т-ре замерзания в-ва, хотя окружающая жидкость может находиться и при более высокой т-ре. Образование твердой корки на поверхности жидкости не является обязательным для возникновения З. А. Л.

31933. Самопроизвольное образование ядер конденсации. Вакэсима (Self Nucleation (分島拓), 日本物理學會誌, Нихон буцури гаккайси, Proc. Phys. Soc., Japan, 1955, **10**, № 6, 189—196 (япон.)

31934. Капельная конденсация паров и скорость теплопередачи. Топпер, Бер (Dropwise condensation of vapors and heat transfer rates. Topper Leonard, Baer Eric), J. Colloid Sci., 1955, **10**, № 2, 225—226 (англ.)

Исследовалась конденсация паров ряда жидкостей в виде мельчайших капелек на поверхности полированной латуни, покрытой водн. р-ром тефлона, содержащего аэрозоль ОТ. На обработанной таким образом поверхности в виде капелек конденсируется вода, этиленгликоль, нитробензол, анилин. Бензол конденсировался в виде сплошной пленки. К. О.

31935. Проекции пентатопа на координатные плоскости. Перельман Ф. М., Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1955, **26**, 38—43

Состав простых пятикомпонентных систем изображается с помощью простейшей правильной четырехмерной фигуры — пентатопа. Для построения диаграмм состояния подобных систем необходимо найти проекции пентатопа на плоскости чертежа, что осуществляется по методу В. П. Радищева (РЖХим, 1955, 9186). В развитие этого метода автором произведен расчет координат вершин пентатопа и даны все возможные для него проекции на шесть координатных плоскостей.

Найдено, что одна из этих проекций является «оптимальной», т. е. позволяет изображать все компоненты системы в одинаковом масштабе и указывает области кристаллизации отдельных фаз, не заслоняя их областями других фаз. Оптимальная проекция пентатопа пригодна для колич. расчетов. Для изображения состава простой пятикомпонентной системы требуется построение трех диаграмм в проекциях пентатопа оптимального типа. См. также РЖХим, 1954, 23212, 28557; 1955, 54627. Ф. П.

31936. Органические соединения с высоким молярным понижением точки плавления для лабораторной практики. Пирш (Organische Verbindungen mit hohen molaren Schmelzpunkts-Erniedrigungen für die Laboratoriumspraxis. Pirsch J.), Monatsh. Chem., 1954, **85**, № 1, 162—167 (нем.)

Наибольшего молярного понижения точки плавления E_e следует ожидать у соединений ряда дициклопентадиена, которые вследствие особенностей строения молекулы (Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1937, **70**, 12) обладают самыми низкими энтропиями плавления из всех известных органич. соединений. Для следующих соединений, получение которых описано ранее (РЖХим, 1955, 2042), определены т-ры плавления и E_e: дигидро-α-дициклопентадиеноксид, 100° и 56,9; α-дициклопентадиендиоксид, 189° и 53,4; α-дициклопентадиенмоноксид (2,5-метиленбицикло-(0, 3, 4)-нонандиен-7,8-эпоксид-3,4), 80,5° и 66,9; гидрированный α-дициклопентадиенмоноксид (2,5-метиленбицикло-(0,3,4)-ноненэпоксид-3,4), 119° и 48,9 и тетрагидро-α-дициклопентадиенон-3, 101° и 52,5. Приведенные значения E_e для каждого из р-рителей получены из опытов с 10—12 различными в-вами. Изученные соединения являются хорошими р-рителями, обладают очень низкой реакционной способностью и весьма удобны для микроопределения молекулярного веса. Особенно рекомендуется тетрагидро-α-дициклопентадиенон-3, являющийся прекрасным р-рителем. В. К.

31937. Исследование растворимости водорода в расплавленных гидроокисях щелочных металлов. Салливан, Джонсон, Банус (Investigation of hydrogen solubility in molten alkali metal hydroxides. Sullivan Edward A., Johnson Sidney, Banus M. Douglas), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 7, 2023—2024 (англ.)

Изучена растворимость H_2 в расплавах NaOH при 500°, KOH при 410 и 500° и давл. до 56,8 *ат*. Показано, что в этих условиях H_2 не растворяется в расплавленных щелочах и наблюдающиеся случаи поглощения H_2 обусловлены взаимодействием H_2 с продуктами коррозии стенок контейнера. В частности, для Ni-контейнеров это имеет место при т-ре 500° и выше. И. Г.

31938. Физико-химическое исследование системы AgNO—KNO$_3$ в расплавленном состоянии. Поляков В. Д., Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1955, **26**, 147—155

Изучена плотность, электропроводность и вязкость расплавов системы $AgNO_3$—KNO_3 от т-ры плавления расплавов до 400°. Показано, что существование инконгруэнтно плавящегося соединения $2AgNO_3 \cdot KNO_3$, а также соединения $AgNO_3 \cdot KNO_3$ подтверждается наличием экстремумов на изотермах свойств. Определение плотностей расплавов показало уменьшение величины этого свойства при смешении. К. К.

31939. Реакции в твердом состоянии и диэлектрические свойства в системах окись магния — двуокись циркония — двуокись титана и окись кальция—двуокись циркония — двуокись титана. Кофанур, Рот, Марцулло, Сеннетт (Solid-state reactions and dielectric properties in the systems magnesia-zirconia-titania and lime-zirconia-titania. Coughanour L. W., Roth R. S., Marzullo S., Sennett F. E.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1955, **54**, № 4, 191—199 (англ.)

Изучены р-ции в твердом состоянии в системах MgO—ZrO_2 — TiO_2 и CaO — ZrO_2 — TiO_2 при т-рах 1200—1750°. Образцы, закаленные или медленно охлажденные, исследовались рентгенографически и микроскопически. Обнаружено соединение $CaO \cdot ZrO_2$ $2TiO_2$. Определены параметры решетки $CaZrO_3$: *a* 5,587, *b* 8,008, *c* 5,758 А. Определена диэлектрич. постоянная *K* и величина, характеризующая тангенс угла потерь в диэлектрике при частотах 50 *кгц*, 1 и 20 *Мгц*, а также температурная зависимость *K* и *Q* в интервале от —50 до +250° и 1 *Мгц*. И. Л.

31940. Фазовые диаграммы систем из криолита и основных алюминатов. Бонье (Diagrammes de phases de systèmes à base de cryolithe et d'aluminates. Bonnier Etienne), Congr. internat. aluminium, 1954, **1**, juin, 39—43 (франц.; рез. англ.)

Исследованы диаграммы состояния систем на основе криолита (I), представляющих интерес при электролитич. получении Al: $Al_2O_3 \cdot Na_2O$ — I; $Al_2O_3 \cdot 2Na_2O$—I; $Al_2O_3 \cdot 3Na_2O$—I; $MgAl_2O_4$ — I. Эвтектики лежат соответственно при: 897° и 28% $NaAlO_2$; 864° и 27% $Al_2O_3 \cdot 2Na_2O$; 860° и 19% $Al_2O_3 \cdot 3Na_2O$; 920° и 15% $MgAl_2O_4$. В. С.

31941. Часть фазовой диаграммы системы CaJ$_2$ — CaF$_2$. Мак-Крири (The partial phase diagram of the system CaJ_2 — CaF_2. McCreary William J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2113—2114 (англ.)

Методом термич. анализа изучен участок системы CaJ_2—CaF_2 от 0 до 53 мол.% CaF_2. При исследовании применялась микропечь с стереоскопич. микроскопом. Навеска образцов 10 *мг*. Работа проводилась в атмосфере аргона, появление кристаллов из расплава фиксировалось визуально, $T_{пл.}$ $CaJ_2 = 783{,}7 \pm 1{,}0°$; $T_{пл}$ $CaF_2 = 1414 \pm 5°$. Система простого эвтектического типа (эвтектика при 667,9 ± 2° и 17,5 мол. % CaF_2). Изучить сплавы с большим содержанием CaF_2 не удалось, ввиду сильного улетучивания CaJ_2 и отчасти CaF_2. Л. Р.

31942. Исследование взаимодействия хлоридов щелочных и щелочноземельных элементов в расплавах. I. Тройная система из хлоридов натрия, рубидия и кальция. Плющев В. Е., Ковалев Ф. В., Шахно И. В., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 5, 855—860

Визуально-политермич. методом изучена система NaCl — RbCl — $CaCl_2$. Установлено существование четырех областей кристаллизации (чистых компонентов и $RbCl \cdot CaCl_2$) и двух эвтектич. точек: при 500° (45 мол.% NaCl, 2,5% RbCl и 52,5% $CaCl_2$) и 505° (32,8% NaCl, 56,0% RbCl и 11,2% $CaCl_2$). М. К.

31943. Поверхностное натяжение и ликвидус тройной системы NaNO$_3$ — KNO$_3$—RbNO$_3$. Громаков С. Д., Костромин А. И., Уч. зап. Казанск. ун-та, 1955, **115**, № 3, 93—100

Уточнен метод определения поверхностного натяжения (σ), применявшийся одним из авторов (РЖХим, 1953, 8292). Визуально-политермическим методом изучена поверхность ликвидуса тройной системы $NaNO_3$—KNO_3 — $RbNO_3$. Измерено σ при 350 и 400°. Предложено ур-ние для расчета σ тройной системы по данным для двойных систем. Ю. Т.

31944. Взаимная система из иодидов и нитратов серебра и натрия. Захарченко М. А., Бергман А. Г., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 5, 867—875

Визуально-политермическим методом исследована взаимная система Ag, Na ‖ J, NO_3. Поверхность ликви-

дуса системы Ag,Na ‖ J, NO_3 состоит из 6 полей кристаллизации, причем в соответствии с повышенным условным термич. эффектом р-ции обмена (28,38 *ккал*) область расслоения, расположенная вдоль стабильной диагонали $NaNO_3$ (I) —AgJ (II), занимает 64,3% всей площади поверхности системы, покрывая большую часть поля I, почти все поле II и частично поле NaJ. Под влиянием сильно деформирующего действия хребта стабильной диагонали поля обоих соединений (2 $AgNO_3$·AgJ и $AgNO_3$·AgJ) сильно прижаты к боковой стороне $AgNO_3$ — II и занимают ничтожно малую площадь. Ю. Т.

31945. **Комплексообразование между хлоридами и сульфатами лития, натрия и калия в расплавах. Акопов Е. К., Бергман А. Г.,** Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 1, 81—83

Визуально-политермическим методом исследованы взаимные системы Li,Na ‖ Cl, SO_4, Li, K ‖ Cl, SO_4; Na,K ‖ Cl,SO_4. Проекция диаграммы плавкости системы Li, Na ‖ Cl, SO_4 на квадрат состава состоит из 9 полей кристаллизации, в том числе 2 «гетероморфных» разностей Li_2SO_4 и 2 полей «гомеоморфных» форм LiCl. В системе Li, K ‖ Cl,SO_4 указано образование соединения $2Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4$ и превращение соединения $Li_2SO_4 \cdot K_2SO_4$. Полная проекция диаграммы плавкости на квадрат состава состоит из 9 полей кристаллизации. В системе Na,K ‖ Cl,SO_4 твердые р-ры NaCl — KCl и Na_2SO_4 — K_2SO_4 внутри системы распадаются: первые при 622° на компоненты, а вторые — при 706° с образованием внутренней фазы. Ориентировочный состав ее, согласующийся с триангуляцией системы: $2Na_2SO_4 \cdot K_2SO_4$ или $3Na_2SO_4 \cdot K_2SO_4$. В соответствии с рассчитанной величиной условного эффекта р-ций обмена дана классификация изученных систем. Ю. Т.

31946. **Вязкость расплавленных солей изоконцентрированного разреза (10 вес.% $MgCl_2$) системы $MgCl_2$—$CaCl_2$ — KCl — NaCl. Стрелец Х. Л., Жлуднева В. Н., Резников И. Л.,** Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 6, 643—651

Измерения проводились описанным ранее методом (Dantuma, Z. anorgan. und allgem. Chem., 1928, **1**, 175). Сопоставлены изотермы вязкости η всех изученных разрезов на изоконцентрационном сечении 10 вес.% $MgCl_2$ при 750°. η четверной системы не является аддитивной функцией состава. Ю. Т.

31947. **Свободная энергия Гиббса для воды при повышенных температурах и давлениях и ее применение к равновесию брусит — периклаз. Мак-Доналд** (Gibbs free energy of water at elevated temperatures and pressures with applications to the brucite-periclase equilibrium. MacDonald Gordon J. F.), J. Geol., 1955, **63**, № 3, 244—252 (англ.)

Приведены таблицы изобарных потенциалов воды для т-р до 800° и давл. до 2500 *бар* (1 *бар* =1,019 *кГ/см²*), вычисленных из ранее опубликованных данных (Keenan J. H., Keyes F. G. Thermodynamik properties of steam. New York, John Wiley and Sons, Inc., 1936, 89 p.; Kennedy G. C., Amer. J. Sci., 1950, **252**, 225—241; Keyes F. G., J. Chem. Phys., 1949, **17**, 923—934). Используя также термодинамич. данные для брусита [$Mg(OH)_2$] и периклаза (MgO), автор построил кривые зависимости равновесного давления от т-ры для р-ции $Mg(OH)_2 \rightleftarrows MgO + H_2O$ и сравнил с эксперим. данными. В. А.

31948. **Система бромат магния — вода. Линк** (The system magnesium bromate — water. Linke William F.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 4, 866—867 (англ.)

Растворимость (*S*) $Mg(BrO_3)_2 \cdot 6H_2O$ между эвтектикой (−13°, 38,5 вес.% $Mg(BrO_3)_2$) и 65° может быть представлена ур-нием $S = 42{,}4 + 0{,}300\ t$. Устойчивый при низких т-рах гексагидрат при 80° переходит в дигидрат. Насыщ. р-р дигидрата кипит при 134° и содержит 73,6 вес.% $Mg(BrO_3)_2$. В. Ф.

31949. **Электропроводность, вязкость и плотность высококонцентрированных растворов гидрата окиси натрия. Кобус Г. Л.,** Тр. Одесск. гидрометеорол. ин-та, 1955, вып. 7, 113—127

Измерены электропроводность (Э), вязкость (η) и плотность водн. р-ров NaOH (1,005—28,73 н.) в интервале т-р 25—80° (через каждые 5°). Точность измерения плотности (пикнометром и дилатометром) не превышала 0,01%, η измерялась с точностью 0,1%, Э — с точностью 0,2%. На изотермах уд. Э имеется перегиб при конц-ии $c = 15{,}4$ н., соответствующей составу, плавящемуся конгруэнтно ($NaOH \cdot 3H_2O$). На изотермах эквивалентной Э (λ) и η перегибов нет. Криволинейность графика (lg η, 1 / *T*) указывает на то, что исследованные р-ры не подчиняются ур-нию Френкеля — Андраде. Зависимость λ от *T* ближе к прямолинейной, чем зависимость lg λ от 1 / *T*. С. Ж.

31950. **Изотермы растворимости 70 и 200° системы Na_2SO_4 — NaOH — H_2O. Равич М. И., Еленевская В. М.,** Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1955 **26**, 290—297

Исследована растворимость в системе Na_2SO_4 — NaOH — H_2O при 70 и 200° и при конц-ии NaOH до 70—75 вес.%. При 200°, начиная с 52 вес% NaOH, кристаллизуются твердые фазы, образованные взаимодействием Na_2SO_4 с NaOH. При 70° проведено более полное, чем при 200°, отделение кристаллов от жидкой фазы; твердая фаза, близкая по составу к $3Na_2SO_4 \cdot 2NaOH$ (15,8 вес.% NaOH), кристаллизуется при конц-ии NaOH от 47,5 до 63,5 вес.%. Существование этой фазы подтверждено определением показателей преломления (N_p 1,474 —1,471; N_g 1,477) и микрофотографиями. При конц-ии NaOH выше 63,5 вес.% кристаллизуется второе соединение с вероятной ф-лой $Na_2SO_4 \cdot 2NaOH$. Отмечена правильность основных выводов, полученных при исследовании превращений в безводн. системе Na_2SO_4—NaOH (РЖХим, 1956, 15584). Г. Б.

31951. **Определение состава системы NaCl — Na_2SO_4— H_2O по удельному весу и показателю преломления. Усанович М. И., Мун А. И.,** Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 4, 436—440

См. РЖХим, 1955, 45476

31952. **Изотерма растворимости 0° системы $Be(OH)_2$—H_2O_2 — H_2O. Вольнов И. И.,** Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1955, **26**, 211—214

Изучена растворимость в системе $Be(OH)_2$(I)—H_2O_2(II) — H_2O при 0° в интервале конц-ий II 9—86,5 вес.%. Полученные ранее (Комаровский А. С., Ж. русс. физ.-хим. о-ва, 1913, **45**, 608; Centnerszwer M., Blumenthal M., Bull. Int. Ac. Polon. Serie A, 1935, 540) данные о взаимодействии I и II с образованием BeO_2 и ряда молекулярных соединений не подтвердились. Единственной твердой фазой при 0° является $Be(OH)_2$ И. В.

31953. **Система хлорит натрия — хлорид натрия — вода при различных температурах. Каннингем, Тонг Сан Уй** (The system sodium chlorite-sodium chloride-water at various temperatures. Cunningham George L., Tong San Oey), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 3, 799—801 (англ.)

Исследовано равновесие $NaClO_2$ — H_2O в интервале 5—60° и $NaClO_2$ — NaCl — H_2O при 15, 25 и 35°. Т-ра превращения $NaClO_2 \cdot 3H_2O \rightarrow NaClO_2$, определенная по кривой охлаждения, равна 37,4°. Изотермы, полученные для тройной системы, показывают, что, кроме $NaClO_2 \cdot 3H_2O$ и NaCl, никаких других солей, гидратов или комплексов не образуется. К. Г.

31954. **Растворимость органических соединений. Пацак** (Rozpustnost organických sloučenin. Pa-

cak Josef), Mat.-přirodověd. rozhl., 1955, 34, № 5, 215—219 (чеш.)

Популярная статья, излагающая современные теоретич. представления о механизме растворимости в зависимости от полярности среды и о способах определения растворимости. В. С.

31955. Растворимость твердых веществ в газах. Часть 2. Ю а л д (The solubility of solids in gases. Part 2. E w a l d A. H.), Trans. Faraday Soc., 1953, **49**, № 12, 1401—1405 (англ.)

Растворимость *n*-$ClJC_6H_4$ в сжатом этилене при 13—31,5° и давл. до 100 *атм* изучалась методом радиоактивных индикаторов. Радиоактивность газовой фазы, находящейся в равновесии с твердой, содержащей J^{131}, определялась с помощью счетчика. Опыты проводились в дуралюминиевой бомбе объемом 11 *см*^{3} и толщиной стенок $^1/_{32}$ дюйма. Используя эмпирич. градуировку, вычислили объемные конц-ии и мольные доли *n*-$ClJC_6H_4$, растворенного в газовой фазе. Давление насыщ. пара *n*-$ClJC_6H_4$ от 30 до 50° удовлетворяет ур-нию: lg (*мм* рт. ст.)$=9{,}819-3{,}20\cdot10^3/T$ ($\pm1\%$); теплота сублимации: $\Delta H=14{,}67$ *ккал/моль* ($\pm1\%$). Результаты измерений могут быть качественно интерпретированы с указанной ранее (предыдущая часть, РЖХим, 1955, 25856) точки зрения, однако, для более детального рассмотрения, они недостаточно точны. С. Р.

31956. Растворимость хлора в четыреххлористом углероде. С м и т (The solubility of chlorine in carbon tetrachloride. S m i t h T h o r L.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 2, 188—189 (англ.)

Растворимость Cl_2 в CCl_4 в интервале от 40 до 90° (при *p* Cl_2 между 2,02 и 2,70 *атм*) несколько ниже идеальной и в координатах lg $N - 1/T$ параллельна кривой растворимости Cl_2 в этиленбромиде, а не пересекается с ней, как утверждалось ранее (Taylor Nelson W., Hildebrand J. H., J. Amer. Chem.Soc., 1923, 45, 682; Gjaldback J. Chr., Hildebrand J. H., там же, 1950, **72**, 609). К. Г.

31957. О связи максимальной растворимости твердых веществ в смесях двух растворителей с явлением ограниченной растворимости жидких фаз. В о л к о в А. А., Уч. зап. Молотовск. ун-та, 1953, **8**, № 1, 125—134

С целью подтверждения и развития ранее установленных закономерностей (Мерцлин Р. В., Васев В. Д., Ж. общ. химии, 1951, **21**, вып. 3) политермич. методом изучены системы: ацетанилид (I) — вода (II) — ацетон (III), салициловая к-та (IV) — II,—III, янтарная к-та (V) — II — III и диметилглиоксим (VI)— II —III. Во всех системах наблюдался максимум растворимости (МР) твердого тела в смесях р-рителей. Показана связь МР с явлением ограниченной растворимости жидких фаз для систем с одним бинарным стабильным (система I—II—III) и метастабильным (система IV—II—III) расслоением. На примерах систем V—II—III и VI—II—III показана возможность появления МР в системах без расслоения (внешний вид политерм двойных систем V—II и V—III указывает на склонность этих систем давать метастабильное или лабильное расслоение, однако прямым опытом последнее обнаружить не удалось). Ю. З.

31958. Растворимость H_2, CO и CO_2 и водяных паров в жидких углеводородах. П е т е р, В е й н е р т (Über die Löslichkeit von H_2, CO, CO_2 und Wasserdampf in flüssigen Kohlenwasserstoffen. P e t e r S., W e i n e r t M.), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1955, **5**, № 1—2, 114—121 (нем.)

Исследована растворимость в жидких углеводородах H_2,CO, CO_2 и водяных паров в интервале т-р 100—200° и давл. 1—1000 *кГ/см*^{2}. Подробно описана аппаратура и метод работы. Для всех исследованных газов до давл. 10 *кГ/см*^{2} растворимость пропорциональна давлению. Исключение составляют лишь водяной пар при 140 и 200°, где конденсация искажает результаты. Для H_2 пропорциональность сохраняется до $p=200$ *кГ/см*^{2}. По ходу кривой $\lg b=f(1/T)$ (b — коэфф. абсорбции) рассчитана при 473° К энтальпия растворения. На основании данных, полученных ранее (Dean M. R., Tooke J. W., Industr and Engng. Chem., 1946, 38, 380), построены кривые зависимости растворимости водорода от мол. веса (M) р-рителя; с увеличением M разница в растворимости при разных давлениях (в интервале 35,2—351,5 *кГ/см*^{2}) уменьшается. С. Б.

31959. О растворимости кетена в ацетоне. Д и н а б у р г М. С., П о р а й - К о ш и ц Б. А., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 6, 664—667

Подробно описывается установка и методика измерений растворимости и давления пара в интервале от +7 до —36°, позволившие авторам провести определения в течение промежутка времени, при котором протекающая в р-ре полимеризация кетена (I) не сказывается заметно на получаемых результатах. Растворимость I в ацетоне не подчиняется закону Генри, причем отклонение изотерм растворимости от прямой растет с понижением т-ры. Предложено приближенное ур-ние зависимости давления пара I над р-ром от конц-ии и т-ры: $P=(1{,}36T-301{,}3)\cdot C^{0{,}915}$, где P — давление в *мм* рт. ст., T — абс. т-ра, C — конц-ия I в р-ре в *г* на 100 *мл* р-ра. Ю. З.

31960. О некоторых физико-химических свойствах бинарной эвтектической системы нафталин — азобензол. Я р ц е в М. Г., Я к о в л е в В. П., Сб. науч. тр. Куйбышевск. индустр. ин-та, 1955, № 5, 287—294

Произведен термич. анализ (46 смесей) и построена диаграмма плавкости системы нафталин (I) — азобензол (II). Координаты эвтектич. точки: 47 мол.% I и 41,3°. Показано наличие твердых р-ров: α-фаза содержит при эвтектич. т-ре до 5% II, β-фаза — до 5% I. Определены уд. веса расплавов при 80,1° (весь интервал составов), 70,1° (15—100 мол. % I), 60,1° (30—85% I), 50,1° (51—57% I) и 41,4° (52—55% I) и их вязкости при 80,1° (весь интервал составов), 70,1° (15—100% I), 60,1° (30—70% I), 50,1° (51—55% I), 41,4° (52—53,4% I). При эвтектич. составе наблюдается увеличение вязкости и уд. веса, что авторы объясняют молекулярным взаимодействием I и II. М. К.

31961. О некотрых двойных системах нормальных алканов, жидких при обыкновенной температуре. З а л ь ц г е б е р (Sur quelques systèmes binaires d'alcanes normaux liquides à la température ambiante. S a l z g e b e r R o b e r t), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 16, 1642—1644 (франц.)

Термическим анализом исследованы системы: додекан—тридекан, тридекан—тетрадекан, тетрадекан—пентадекан. Во всех случаях наблюдается образование непрерывного ряда твердых р-ров, усложненных полиморфизмом алканов с четным числом С-атомов. Н. Е.

31962. Влияние некоторых солей на растворимость ацетата серебра и нитрата серебра в уксусной кислоте при 30°. Б е р д у н с т е л л, Г р и с у о л д (The effect of some salts on the solubility of silver acetate and of silver nitrate in acetic acid at 30°. B i r d w h i s t e l l R a l p h K., G r i s w o l d E r n e s t), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 4, 873—875 (англ.)

Найдено, что насыщ. р-ры $AgCH_3COO$ (I) и $AgNO_3$ (II) в CH_3COOH при 30° соответствуют конц-ии 0,00470 и 0,00617 *Мл*. Растворимость каждой соли понижается в присутствии другой соли. Исследовано влияние $LiNO_3$, $NaCH_3COO$ на р-римость I и II. Увеличение растворимости I и II в присутствии солей, не имеющих общих ионов, объясняется протеканием обменной реакции. В. Ф.

31963. О растворимости хлората бария в водно-этаноловых смесях. Реми-Жаннете, Дюран (Sur la solubilité du chlorate de baryum dans les mélanges hydroéthanoliques. Remy-Genneté Paul, Durand Guy), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 9, 1059—1060 (франц.)

При 20° растворимость $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ и уд. вес р-ра очень быстро уменьшаются по мере увеличения содержания этилового спирта в смесях. Ю. Т.

31964 К. Примеры и задачи по химической термодинамике. Карапетьянц М. Х. (Exemple şi probleme de termodinamică chimică. Karapetiant M. H. Trad. din limba rusă, Bucureşti, Ed. tehnică, 1955, 362 p., fig. (рум.)
См. РЖХим, 1954, 35645

31965 Д. Истинная теплоемкость жидкой серы между 120—440°. Меллер (Die wahre spezifische Wärme des flüssigen Schwefels zwischen 120 und 440° C. Möller Otto. Diss. Techn. H., Hannover, 1953, **33** Bl., Tab. Maschinenschrift), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 3, 226 (нем.)

31966 Д. Исследование системы Р—С. Шмидт (Untersuchungen in System Phosphor-Kohlenstoff. Schmidt Heinrich. Diss. Math.-naturwiss. F. Hamburg, 1953, 109 Bl., Tab., Abb., Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 3, 227 (нем.)

31967 Д. Исследование систем с двуокисью титана с учетом образования титанатовой фазы. Вейсс (Untersuchung von Systemen mit Titandioxyd unter besonderer Berücksichtigung der Bildung von Titanatphasen. Weiß Herbert. Diss. Math.-naturwiss. F. Hamburg, 1953, **94** Bl., Tab., Maschinenschrift), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 3, 228 (нем.)

31968 Д. Экстракция растворителем в жидких фазах (Исследование расслаивания). Дофен (L'extraction par lolvants en phases liquides (Contribution à l'étude de la démixion). Dauphin Joseph. Thèse Doct. D'État Fac. Pharm. Univ. Paris,, 1954), Ann. Univ. Paris, 1955, **25**, № 2, 259—262 (франц.)

См. также: Фазовые переходы 31723, 31724, 31726, 31830, 31831, 31836, 31874, 32177, 32210, 33135. Термохимия 31712, 32162. Термодинамика: кристаллов 31755; газов 31878, 32146. Ур-ния состояния 31870. Равовесия 31586, 32081, 32085—32088, 32322. Физ.-хим. анализ систем: неорг. 31734, 32027, 32201, 33131, 33134, 33146, 33309; органич. 32125, 32677. Приборы и методы 32919, 32920. Др. вопр. 31614, 31620, 31669, 31670, 32046, 32089, 32684, 34773, 34788, 34811

КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

31969. К истории работ по теории гомогенного катализа на кафедре физической химии МГУ. Лебедев В. П., Уч. зап. Моск. ун-та, 1955, вып. 174, 277—282

Краткое изложение работ Е. И. Шпитальского, Н. И. Кобозева и их сотрудников в области исследований гомог. разложения H_2O_2, катализируемого ионами Fe^{3+}, $Cr_2O_7^{2-}$, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-} и др. Х. Б.

31970. Совещание по водородному обмену. А. Б., Ж. физ. химии, 1955, 29, № 11, 2105—2109

Краткое содержание докладов (и дискуссий), рассмотренных на Совещании по водородному обмену в мае 1955 г. в Киеве. Х. Б.

31971. Проблемы химической кинетики, катализа и реакционной способности. Эмануэль Н. М., Вестн. АН СССР, 1955, № 10, 90—94

Краткое изложение материалов, рассмотренных на совещании, посвященном проблемам хим. кинетики, катализа и реакционной способности, состоявшееся в июне 1955 г. в Москве. Х. Б.

31972. О соотношении: скорость реакции — сродство и закон Вант-Гоффа. Бонме (Note sur la relation: vitesse de réaction-affinité et la loi de Van't Hoff. Bonnemay M.), J. rech. Centre nat. rech. Scient., 1954, № 26, 305—307 (франц.)

Из обычного кинетич. истолкования закона действующих масс для скорости р-ции: $\alpha A + \beta B + \gamma C \rightarrow$ продукты получено выражение $V = \exp(\vec{\theta}/RT)[1 - \exp(A/RT)]$, где A — сродство р-ции, $\vec{\theta}$ определяется равенством $\vec{\theta} = RT \ln [(A)^{\alpha}(B)^{\beta}(C)^{\gamma}/(A)_e^{\alpha}(B)_e^{\beta}(C)_e^{\gamma}]\vec{u}$ (u — константа, индекс e отвечает равновесию). Вблизи равновесия ($A \rightarrow 0$) $V = Au/RT$. Х. Б.

31973. Парадокс бимолекулярных реакций. Гугенхейм (A paradox relating to bimolecular reactions. Guggenheim E. A.), Trans. Faraday Soc., 1954, 50, № 6, 574—576 (англ.)

Отмечается, что для р-ции $AB + AB \rightleftarrows AA + BB$ в выражение, даваемое кинетич. теорией для скорости прямой р-ции, необходимо вводить множитель $1/2$. Х. Б.

31974. Экспериментальное исследование кинетики реакций в жидкостях струйным методом. Николаев Л. А., Панко С. И., Ж. физ. химии, 1955, 29, № 6, 1113—1115

Рассмотрены возможности использования струйного метода для исследования кинетики жидкофазных р-ций. За ходом р-ции можно следить двояким образом: останавливая р-цию после выхода реагирующей смеси из трубки через различные моменты времени и проводя анализ или прослеживая изменения какого-либо свойства системы вдоль трубки (колориметрирование, нефелометрирование и т. д.). Увеличивая скорость движения жидкости, можно измерять скорости р-ций за промежутки времени от 10^{-3} до 20 сек. Предложенный авторами простой прибор предусматривает возможность быстрого смешения двух жидкостей и регулирование их расхода с точностью 0,3—1%. Жидкость по двум сифонам через точные краны поступает в смеситель, состоящий из двух трубок, расположенных под углом 30—35°, смешение двух струй происходит в воронке. На входе в смеситель с помощью манометров замеряется давление в струях, по которому легко судить о скорости расхода жидкостей. Из воронки смесь попадает в реакционную трубку. И. Б.

31975. Ударные волны в химической кинетике. Скорость диссоциации молекулярного иода. Бриттон, Дейвидсон, Шотт (Shock waves in chemical kinetics. The rate of dissociation of molecular iodine. Britton Doyle, Davidson Norman, Schott Garry), Disc. Faraday Soc., 1954, № 17, 58—68; Дискусс. 90—113 (англ.)

Диссоциация J_2, примешанного в конц-ии до 1% к N_2 и Ar, исследовалась в условиях сжатия в ударной волне (УВ) методом ударной трубы (РЖХим, 1954, 16058, 17781) путем измерения поглощения света, проходящего через сжимаемый газ. Скорость УВ определялась по времени между световыми сигналами в двух точках трубы. Из осциллограмм определено изменение степени диссоциации α по времени за фронтом УВ; по скорости УВ найдено изменение плотности и т-ры газа в функции от α, начальной конц-ии J_2 и коэфф. его поглощения. Подстановка этих данных в кинетич. ур-ние дает значение констант скорости диссоциации k_D и рекомбинации k_R для ур-ния обратимой р-ции:

$M + J_2 \rightleftarrows M + J + J$. Из расчетов, проведенных для различных т-р сжатия, следует, что k_R уменьшается с т-рой по ф-ле $k_R \sim 1/T^n$, в которой в пределах т-р 1060—1860° K $n=1{,}90$ для Ar, 1,9 для N_2 при невозбуждении вибрационных степеней свободы и 1,44 при их возбуждении; для средней зависимости в пределах т-р от комнатной до максим. с учетом данных, полученных методом вспышек $n=1{,}49$, k_D возрастает с т-рой по общей ф-ле: $k_D=1{,}50 \cdot 10^7\, T^{1/2}\,(U/RT)^{2{,}83} \cdot \exp(-U/RT)$ *л/моль сек.* А. С.

31976. Рекомбинация атомов. II. Причины изменения наблюденной константы скорости для атомов иода. Кристи, Гаррисон, Норриш, Портер (The recombination of atoms. II. Causes of variation in the observed rate constant for iodine atoms. Christie Margaret I., Harrison Anna J., Norrish R. G. W., Porter G.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A231**, № 1187, 446—457 (англ.)

Изучена зависимость константы скорости k рекомбинации атомов J в присутствии инертных газов (M) от условий эксперимента с применением методики импульсного фотолиза, описанной ранее (часть I, РЖХим, 1953, 1469). Обнаружено, что скорость рекомбинации не подчиняется простому ур-нию для тримолекулярной р-ции: $-d[J]/dt=k[J]^2[M]$. Для каждого M величина k линейно возрастает с увеличением $[J_2]/[M]$; скорость возрастания (наклон прямой) одинакова для всех M. При малых $[J_2]/[M]$ наблюдаются отклонения от линейности, которые увеличиваются в ряду He, Ne, Ar, Kr, Xe (1) при одном и том же $[J_2]/[M]$. Обсуждены возможные причины этих отклонений. Линейная зависимость k от $[J_2]/[M]$ объясняется наличием, кроме р-ции $J + J + M \xrightarrow{K_M} J_2 + M'$, быстрой р-ции $J + J + J_2 \xrightarrow{K_{J_2}} J_2 + J_2'$ ($k_{J_2}=470 \cdot 10^{-32}$ *мл²/моль² сек*), что приводит для наблюденной k к выражению: $K=K_M + K_{J_2}[J_2]/[M]$. Обнаружено также, что в смесях с большими $[J_2]/[M]$ величина k падает по мере протекания р-ции, что авторы объясняют выделяющейся теплотой рекомбинации. Путем экстраполяции k_M определены значения ее в начальный момент р-ции для ряда газов (1): $10^{32} \cdot k_M$ *мл²/моль² сек*$=0{,}67$; 0,92; 1,84; 2,25; 2,99. Г. К.

31977. Обмен изотопов хлора между HCl и рядом: CH_3Cl, CH_2FCl, CHF_2 Cl и CF_3Cl. Богс, Брокуэй (The exchange of isotopic chlorine between HCl and the series CH_3Cl, CH_2FCl, CHF_2Cl and CF_3Cl. Boggs James E., Brockway L. O.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 13, 3444—3448 (англ.)

Обмен хлора между HCl^{37} и CH_3Cl (**I**), CH_2FCl (**II**), CHF_2Cl (**III**) и CF_3Cl (**IV**) изучен при 375—510° в трубках из стекла пирекс. В **I** и **II** скорость обмена сильно зависит от состояния и величины поверхности трубки. Лишь после отжига трубок при 450—500° достигалась удовлетворительная воспроизводимость. При отношении поверхность/объем, равном 7,4 *см*$^{-1}$, скорость р-ции обмена (*моль/л сек*): для **I** равна $1{,}4 \cdot 10^9 \cdot \exp(-43\,600/RT)[CH_3Cl]$, для **II** $1{,}4 \cdot 10^9 \exp(-47\,100/RT) \cdot [CH_2FCl]$. Предположено, что медленной стадией обмена является диссоциация **I** или **II** на стенке, после чего следует быстрый обмен атомного Cl с HCl в объеме. Обмен в **III** не зависит от величины и состояния поверхности; скорость р-ции равна $9 \cdot 10^4 \cdot \exp(-30\,200/RT)\,[CHF_2Cl]^{1/2}[HCl]^{1/2}$ *моль/л сек.* Обмен идет в объеме, вероятно, цепным путем. Обмен в **IV** идет значительно медленнее и не заметен за 2 часа при 405°. Обогащение HCl тяжелым изотопом Cl^{37} до 40,9—68,2% достигалось термодиффузионным методом. HCl оказался непригодным для непосредственного масс-спектрометрич. анализа из-за необратимой адсорбируемости в приборе. Для определения в нем Cl^{37} смесь HCl и CH_3Cl (1:1) приводилась в изотопное равновесие нагреванием при 400°, после чего производилось определение Cl^{37} в CH_3Cl. Изотопный анализ **I—IV** производился непосредственно по высотам соответствующих пиков. А. Б.

31978. Кинетика и химизм взаимодействия эфира с двуокисью азота в газовой фазе. Блюмберг Э. А., Пикаева В. Л., Эмануэль Н. М., Ж. физ. хим., 1955, **29**, № 9, 1569—1581

Кинетика медленного взаимодействия диэтилового эфира с NO_2 изучалась в статич. условиях при 120—200° и давл. 200 *мм* рт. ст. Хим. полярографич. и спектроскопич. методами анализа в продуктах р-ции идентифицированы CH_3COOH, CH_3CHO, C_2H_5ONO, $C_2H_5ONO_2$, NO, CO, CO_2. При т-рах выше 100° р-ция сопровождается закономерно изменяющимся со временем ростом давления, а при более низких т-рах—падением давления, что авторы объясняют наличием процесса комплексообразования эфира с NO_2. Кинетич. кривые расходования NO_2, полученные при помощи фотоэлектрич. метода, хорошо описываются ур-нием 2-го порядка; энергия активации р-ции равна 22 *ккал/моль*. На всем протяжении р-ции сведен баланс по всем продуктам. Колич. состав продуктов р-ции зависит от состояния поверхности реакционного сосуда. Изучение действия добавок продуктов р-ции показало, что NO, присутствующая в реагирующей смеси с самого начала, понижает выход CH_3COOH и CH_3CHO, увеличивает выход C_2H_5ONO и понижает выход $C_2H_5ONO_2$. Добавки NO в уже развившуюся р-цию не оказывают никакого влияния на ее дальнейший ход. Добавки C_2H_5ONO и $C_2H_5ONO_2$ не оказывают никакого действия на р-цию. В. П.

31979. О природе реакции Вортманна-Форбса. Венкатесварлу (On the nature of Vortmann-Forbes'reaction. Venkateswarlu G.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 5, 291—296 (англ.)

Изучена р-ция между кислым р-ром As_2O_3, и тиосульфатом Na в присутствии HCl, HNO_3, H_2SO_4 или CH_3COOH. Подтверждены ранее сделанные выводы (Forbes и др., J. Amer. Chem. Soc., 1922, **44**, 97) об изменении периода индукции с изменением конц-ии HCl и тиосульфата; аналогичное явление установлено для случая HNO_3 и H_2SO_4. А. З.

31980. Кинетика и механизм реакции между Ce(3+) и персульфатом. Фронеус, Эстман (The kinetics and mechanism of the reaction between cerium (III) and persulphate. Fronaeus Sture, Östman Carl Otto), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 6, 902—911 (англ.)

Изучалась кинетика термич. распада персульфата NH_4 (**I**) и р-ции между **I** и Ce^{3+} в водн. р-рах при 61° в среде 0,5 *M* $HClO_4$ + 0,5 *M* $NaClO_4$ ($[H^+]=0{,}5$ *M*) и 0,5 *M* $HClO_4$ + 0,15 *M* Na_2SO_4 + 0,05 *M* $NaClO_4$ ($[H^+]=0{,}378$ *M*). В отсутствие каталитически действующих Ag^+ окисление солей Ce(3+) заметно лишь при т-рах, при которых становится заметным термич. распад **I**. Измерялись кол-ва образующегося Ce(4+) и непрореагировавшего **I**. Скорость распада **I** пропорциональна конц-ии **I**. Константа скорости распада (k_0) пропорциональна $[H^+]$ и не зависит от присутствия малых кол-в Ce(3+). Используя данные о распаде **I** в щел. и нейтр. р-рах (Kolthoff I. M., Miller I. K., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 3055), автор получил общее выражение $k_0=3{,}5 \cdot 10^{-4} + 1{,}00 \cdot 10^{-2}[H^+]$ мин$^{-1}$ при 61°. Скорость образования Ce(4+) выражается эмпирич.

ур-нием $dx/dt = k(a - x)\,b(t)/[1 + \alpha(a - x]$ (x — конц-ия $Ce(4+)$, a — начальная конц-ия $Ce(3+)$, $b(t)$ — конц-ия I в момент времени t, k и α — константы). Авторы предложили механизм р-ции, где окислителем является промежуточный продукт, образующийся при термич. распаде I: $S_2O_8^{2-} + H_2O \rightarrow HSO_4^- + SO_4^- + OH$; $SO_4^- + H_2O \rightarrow HSO_4^- + OH$; $Ce(SO_4)_j^{3-2j} + SO_4^- \rightarrow Ce(SO_4)_j^{4-2j} + SO_4^{2-}$ ($j = 0,1\ldots$); $2OH \rightarrow H_2O + {}^1/_2O_2$. Предложенный механизм согласуется с эмпирич. ур-нием кинетики. Сульфатные комплексы $Ce(3+)$ окисляются скорее по сравнению с гидратированным $Ce(3+)$. Обсуждаются возможные причины этого явления. Т. Г.

31981. Исследование радикальных реакций пентафенилфосфора. Определение строения пентафенилфосфора при помощи дейтерия. Разуваев Г. А., Петухов Г. Г., Осанова Н. А., Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 5, 733—736

Пентафенилфосфор (I), содержащий дейтерий в одной из фенильных групп (Ph), синтезирован 2 способами (из $(C_6H_5)_4PJ + C_6D_5Li$ и из $(C_6H_5)_3(C_6D_5)PJ + C_6H_5Li$) и разложен действием хлороформа, этанола или бензола. Из распределения D в продуктах разложения видно, что в тригональной бипирамиде молекулы I все пять Ph находятся в эквивалентных состояниях. При действии тяжелого этанола C_2H_5OD на легкий I D переходит в образующийся бензол, в отличие от других подобных радикальных р-ций, где при образовании бензола Ph не присоединяет H из гидроксила C_2H_5OH. В остаточном спирте не обнаруживается перехода D из гидроксила в радикал. При разложении легкого I тяжелым C_6D_6 полученный дифенил содержит D, что указывает на участие в р-ции свободных радикалов Ph. В радикалах Ph_4P нет обмена групп Ph с бензолом, так как легкий I с C_6D_6 дает легкий Ph_3P. А. Б.

31982. Химия свободных радикалов в растворе. Симамура (液相中の遊離基の化學. 島村修), 化學と工業、Кагаку то когё, 1954, **7**, № 3, 17—26 (япон.)

Обзор. Библ. 68 назв. Х. Б.

31983. Пиролиз этилмеркаптана. Баувен, Мак-Доналд (Pyrolysis of ethyl mercaptan. Boivin Jean L., MacDonald Roderick), Canad. J. Chem., 1955, **33**, № 8, 1281—1285 (англ.)

Исследован распад $(C_2H_5)SH$ при т-рах 300—700° без катализатора и с катализаторами: CdS, NiS, $(Al_2O_3)x\text{-}(SiO_2)y$. Продукты идентифицированы при помощи ИК-спектров и масс-спектрометрически. Во всех случаях р-ция начинается при 400—500°. Выход C_2H_4 проходит через максимум (24—32%) при 500—600°. Выход H_2S с повышением т-ры от 400 до 700° падает с 60—80% до 37—43%. В образующихся газах установлены в небольших кол-вах H_2, C_2H_6, тиофен, $(C_2H_5)_2S$, свободная S, CH_4, CS_2, COS. Авторы считают, что при пиролизе протекает основная р-ция $C_2H_5SH \rightleftarrows C_2H_4 + H_2S$ и побочные $H_2S \rightarrow H_2 + S$; $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$; $CH_4 + 4S \rightarrow CS_2 + 2H_2S$. Р. М.

31984. Катализ меркаптанами термонейтрального свободнорадикального обмена. Коэн, Ван Цзи-Худ (Mercaptan catalysis in thermoneutral free radical exchange. Cohen Saul G., Wang Chi Hua), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 16, 4435—4436 (англ.)

При распаде $(C_6H_5)_2CH - N = N - CH(C_6H_5)_2$ (I) в смеси $(C_6H_5)_2C^{14}H_2$ и C_6H_6 в отношении 3 : 1 (конц-ия I 0,17 *M*) при 64° в атмосфере CO_2 выход $(C_6H_5)_2CH - CH(C_6H_5)_2$ (II) равен 95% и его радиоактивность составляет 1,1% от радиоактивности р-рителя. Это свидетельствует о преобладании рекомбинации радикалов $(C_6H_5)_2CH\cdot$ над р-цией обмена водородом между ними и р-рителем. В присутствии 0,035 *M* C_6H_5SH (III) выход II падает до 59%, но его радиоактивность составляет 17% от радиоактивности р-рителя, что авторы объясняют следующими р-циями: $(C_6H_5)_2CH\cdot + C_6H_5SH \rightleftarrows (C_6H_5)_2CH_2 + C_6H_5S\cdot$; $C_6H_5S\cdot + (C_6H_5)_2C^{14}H_2 \rightleftarrows (C_6H_5)_2C^{14}H\cdot + C_6H_5SH$. Кроме II, установлено образование всех возможных продуктов рекомбинации радикалов $C_6H_5S\cdot$ и $(C_6H_5)_2CH\cdot$. Р. М.

31985. Действие антиокислителей на термическое разложение перекисей жиров в вакууме. Привет, Куаккенбуш (Effects of antioxidants on the thermal decomposition of fat peroxides in vacuo. Privett O. S., Quackenbush F. W.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, **31**, № 7, 281—283 (англ.)

Установлено, что скорость разложения в вакууме при 100° перекисей, образовавшихся в лярде в результате окисления, увеличивается при добавлении антиокислителей (А): α-токоферола (I), гидрохинона и нордигидрогвайаретовой к-ты, и растет с ростом конц-ии А. На примере I установлено, что А при этом не расходуются в заметных кол-вах, т. е. А оказывают каталитич. действие на р-цию. Синергисты (аскорбиновая и лимонная к-ты) не влияют на скорость разложения перекисей, но несколько снижают каталитич. действие А. Действие А в р-циях окисления связано с их взаимодействием с перекисными радикалами. Д. К.

31986. К кинетике окисления флороглюцина. Стейн, Тендело (On the kinetics of the oxidation of phloroglucinol. Stein H. N., Tendeloo H. J. C.), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 7, 905—918 (англ.)

Путем измерения окислительно-восстановительного потенциала исследована кинетика окисления флороглюцина посредством $K_3Fe(CN)_6$. Одновременно в ходе р-ции определялась конц-ия флороглюцина посредством цветной р-ции с ванилином в конц. HCl. Авторы приходят к выводу, что первая стадия р-ции обратима, в дальнейшем равновесие сдвигается. Предполагается образование радикалов $(OH)_2C_6H_3O\cdot$ или $(OH)_3C_6H_2\cdot$. Н. К.

31987. Окисление формальдегида ионами трехвалентного кобальта. Харгривс, Сатклиф (The oxidation of formaldehyde by cobaltic ions. Hargreaves G., Sutcliffe L. H.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 6, 786—793 (англ.)

Кинетика р-ции формальдегида с $CO_2(SO_4)_3$ и $CO(ClO_4)_3$ в водн. р-ре изучалась по убыли конц-ии CO^{3+}, определявшейся путем измерения по ходу р-ции оптич. плотности р-ра при 260 *мμ*. CO_3^+ и CH_2O реагируют в соотношении 2 : 1; основным продуктом р-ции является HCOOH. Скорость р-ции определяется ур-нием $d[CO^{3+}]/dt = k[CO^{3+}][HCHO]$. Определяющей стадией процесса, по мнению авторов, является р-ция гидрата CH_2O: $H_2C(OH)_2 + CO^{3+} \rightarrow H_2C(OH)O\cdot + CO^{2+}$ (1) с последующим быстрым взаимодействием $H_2C(OH)O\cdot + CO^{3+} \rightarrow HCOOH + H^+ + CO^{2+}$. Константа скорости в присутствии $HClO_4$ (k) зависит от pH, что авторы объясняют равновесием: $H_2C(OH)_2 + H^+ \rightleftarrows H_2COH^+ + H_2O$ (2). Это дает для k хорошо согласующуюся с эксперим. данными зависимость $1/k = 1/k_1 + K_1[H^+]/k_1$, где K_1 — константа равновесия р-ции (2), а k_1 — константа скорости р-ции (1). При 22° $k_1 = 20$ сек.$^{-1}$, $K_1 = 0{,}7$ *моль/л*$^{-1}$; соответствующая энергия активации 22 *ккал* и теплота р-ции 2,0 *ккал*. В случае сульфата процесс осложняется образованием комплексных соединений типа $CO(SO_4)_2^-$. Эффективная энергия активации процесса 27,5 *ккал*. Д. К.

31988. Окисление щавелевой кислоты и оксалатов бромом и роль положительного иона брома. Кноллер, Перльмуттер-Хайман (The oxidation of oxalic acid and oxalate by bromine and the rôle of the positive bromine ion. Knoller Y., Perlmutter-Hayman B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3212—3214 (англ.)

Скорость р-ции окисления $(COOH)_2$ бромом изучалась в интервале pH 0,8—5,0 при 20° и ионной силе р-ра 0,15—0,24 в отсутствие прямых лучей света. Изменение ионной силы р-ра в указанных пределах не влияет на скорость р-ции. На основании полученных зависимостей константы скорости р-ции от pH и конц-ий исходных в-в авторы приходят к выводу, что ни HBrO, ни ион Br^+ не могут быть промежуточными в-вами, непосредственно окисляющими оксалат. А. Р.

31989. Обмен изотопов водорода между ароматическими молекулами и водными растворами кислот. Голд, Сатчелл (Hydrogen isotope exchange between aromatic molecules and aqueous acids. Gold V., Satchell D. P. N.), Nature, 1955, 176, № 4482, 602—603 (англ.)

Изучен обмен водорода между водн. р-рами H_2SO_4 9,2—97,6 вес.% и следующими соединениями: монодейтерийбензолом C_6H_5D, *п*-крезолом, *п*-хлорфенолом и *п*-нитрофенолом с D в орто-положениях. Зависимость lg константы скорости от кислотной функции H_0 Хаммета выражается прямой с наклоном, равным —1 (за исключением области высоких конц-ий к-ты). Согласно обычному толкованию такой зависимости, обмен проходит через стадию предравновесия с сопряженной кислотой, образованной присоединением H^+ к ароматич. молекуле и имеющей структуру π-комплекса (связь H^+ с π-электронами бензольного ядра). При распаде этого комплекса D^+ освобождается, вероятно, в промежуточном состоянии, где H и D занимают эквивалентные положения. А. Б.

31990. Обменные реакции свободных и связанных радикалов в растворе. Грагеров И. П., Сб. Вопр. хим. кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, 36—39

Сопоставлены результаты опубликованных ранее исследований по обмену метильных, этильных и фенильных радикалов с такими же меченными дейтерием радикалами между рядом органич. соединений (РЖХим, 1955, 9429, 11528, 31258). Обмен объяснен образованием промежуточных ониевых ионов, напр.: $CH_3J:+CD_3—OSO_2X \rightleftarrows [CH_3—J—CD_3]^+OSO_2X^- \rightleftarrows CD_3J+CH_3OSO_2X$; причем обмен идет тем легче, чем более свободны электронные пары атома ониеобразователя в акцепторе и чем полярнее связь с отщепляемым положительным остатком в доноре. Эти представления хорошо объясняют найденные соотношения скоростей обмена, кроме обмена между бромистым и иодистым этилом, для которого предположено участие свободных радикалов в обмене. Свободные метильные и этильные радикалы обмениваются со связанными радикалами, если они получены фотохимич. разложением иодидов, и не обмениваются, если они получены р-цией с C_6H_5MgBr. Фенильные радикалы, полученные термич. разложением фенилдиазонийхлорида или фотохимич. разложением иодбензола, и ионы $C_6H_5^+$, полученные разложением фенилдиазонийборфторида, не обмениваются с C_6H_5F, C_6H_5Cl и C_6H_5Br. А. Б.

31991. Изотопный эффект при гидролизе соединений Гриньяра. Ассарссон (Isotope effect in the hydrolysis of Grignard compounds. Assarsson Lars Olof), Acta chem. scand., 1955, 9, № 8, 1399—1400 (англ.)

Изотопный эффект р-ции гидролиза CH_3MgJ и C_6H_5MgJ (k'_T/k'_H) (в р-ре $CH_3OC_6H_5$), протекающей при добавлении H_2O (в р-ре пиридина), содержащей тритий, определен из радиоактивности исходной H_2O и H_2O, полученной при сожжении CH_4 и C_6H_6, образующихся в результате р-ции. Получено k'_T/k'_H=0,67 и k'_T/k'_H=0,61. Разница в кажущихся *E* активации для р-ций $CH_3MgJ + T_2O$ и $CH_3MgJ + H_2O$ найдена равной 1 *ккал/моль* (20—40°). Р. М.

31992. Обменные реакции дейтерированных производных бензола с амидом калия в жидком аммиаке. Холл, Пикколини, Робертс (Exchange reactions of deuterated benzene derivatives with potassium amide in liquid ammonia. Hall George E., Piccolini Richard, Roberts John), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 17, 4540—4543 (англ.)

Измерена скорость обмена дейтерия в ряде замещ. бензолов C_6H_4DX с жидким NH_3, в котором растворен KNH_2. C_6H_4DX получались из соответствующих бромпроизводных путем разложения гриньяровского реактива посредством CH_3COOD. Р-ры C_6H_4DX (0,25—0,6 н.) смешивались с 0,6 н. KNH_2 (в жидком NH_3) и через некоторое время амид нейтрализовали добавлением NH_4Cl; C_6H_4DX отделяли от NH_3 и содержание D в обоих в-вах определяли путем ИК-спектрометрии. Константы обмена 1-го порядка (сек.$^{-1}$) при т-ре кипения NH_3 равны: для X — *м* = F $4\cdot10^{-4}$, *п* = F $2\cdot10^{-5}$, *о* = CF_3 $6\cdot10^{-2}$, *м* = CF_3, $1\cdot10^{-3}$, *п*=CF_3 $1\cdot10^{-3}$, *о*=$OCH_3\sim 1\cdot10^{-3}$, *м* = $OCH_3 \sim 1\cdot10^{-7}$, *п* = $OCH_3 \sim 10^{-8}$. Для *о*=F обмен заканчивался за время <10 сек., для *о* = CH_3, H и *п* = OCH_3 обмен не обнаружен за 10^4—10^6 сек. Во всех случаях для скорости обмена найден ряд *о* > *м* > *п*, причем отношение *о* : *м* больше, чем *м* : *п*. Эту последовательность авторы объясняют тем, что в данном случае происходит не нуклеофильное замещение, а «протофильная» атака основания на D в связи C—D с разрывом последней в медленной ступени. В этом процессе не участвуют π-электроны ядра, и скорость определяется индуктивным действием заместителя, которое тем меньше, чем дальше находится заместитель от углерода, к которому присоединен D. См. также Шатенштейн А. И., Докл. АН СССР, 1950, 70, 1029; Успехи химии, 1952, 21, 914. А. Б.

31993. Влияние электролитической диссоциации на скорость реакций. Часть I. Действие общего иона при гидролизе *трет*-бутилбромида. Наш, Монк (The influence of electrolytic dissociation upon rates of reactions. Part I. The common-ion effect in the hydrolysis of tert-butyl bromide. Nash G. R., Monk C. B.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1899—1905 (англ.)

Изучено влияние общего иона на скорость гидролиза *трет*-бутилбромида (I) в 90%-ном ацетоне. Для вычисления ионной силы р-ра *i* методом электропроводности определены константы диссоциации $K\cdot10^3$ в 70—90%-ном ацетоне при 25°: HBr 6,3; LiBr 12,0; KBr 13,0; $MgBr_2$ 0,31 (K_1), 3,5 (K_2). Найденное экспериментально увеличение константы скорости гидролиза I с ростом *i* одинаково хорошо соответствует как теории Хьюза и Ингольда о влиянии величины *i* на скорость р-ций S_N1, так и ур-нию Мельвина — Хьюза, связывающему константу скорости р-ции между ионами и полярными молекулами с величиной *i*. А. Р.

31994. Кислотный гидролиз этилдихлорацетата в растворителе ацетон-вода. Найр, Эймис (The acid hydrolysis of ethyl dichloroacetate in acetone-water solvent. Nair Madhavan P., Amis Edward S.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 13, 3452—3453 (англ.)

Гидролиз этилдихлорацетата (I) изучался при 25—45° в присутствии к-т и в нейтр. смесях ацетон-вода при конц-иях ацетона 50—80%. Зависимость константы скорости k^1 от состава р-рителя аналогична найденной для кислотного гидролиза этилацетата (II) и метилпропионата (РЖХим, 1954, 35654). I гидролизуется значительно медленнее II, так как галоген в α-положении уменьшает энергию активации *E* в меньшей степени, чем предэкспоненциальный фактор. lgk'(H_2O) линейно зависит от $1/D$ (*D* — диэлектрич. постоянная р-ра) в области кон-ций ацетона 50—75% с отрицатель-

ным наклоном прямой. Между логарифмом предэкспонента и $1/E$ существует линейная зависимость. А. Р.

31995. Активация двойной связи углерод — углерод катионными катализаторами. Часть I. Димеризация 1 : 1-дифенилэтилена. Эванс, Джонс, Томас (The activation of carbon — carbon double bonds by cationic catalysts. Part I. The dimerization of 1 : 1 — diphenylethylene. Evans Alwyn G., Jones N., Thomas J. H.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1824—1831 (англ.)

Дилатометрическими измерениями установлено, что скорость димеризации 1,1-дифенилэтилена (I) в 1,1,3,3-тетрафенилбут-1-ен (II) в бензоле в присутствии CCl_3COOH (III) пропорциональна второй степени конц-ии I и третьей степени конц-ии III; энергия активации $E = 9{,}1$ *ккал/моль*. Деполимеризация II в тех же условиях является р-цией первого порядка относительно II и третьего относительно III; $E = 17{,}3$ *ккал/моль*$^{-1}$. По мнению авторов, обе р-ции протекают через комплекс олефина с 3 молекулами III, из которых одна является донором протона, а две другие сольватируют образующуюся ионную пару. Димеризация лимитируется взаимодействием комплекса, включающего I, с молекулой I. В деполимеризации скорость р-ции определяется скоростью распада комплекса II с тремя молекулами III. Способность III к стабилизации сольватацией ионных пар доказывается появлением при добавлении $1{,}32 \cdot 10^{-1}M$ III к р-ру трифенилметилхлорида ($5{,}59 \cdot 10^{-3}M$) максимума оптич. плотности при 400—440 *мμ*, характерного для р-ров трифенилметилкарбинола в 98%-ной H_2SO_4. Участие III в сольватной оболочке переходного состояния подтверждается снижением порядка по III до 2,4 при проведении этих р-ций в более полярном р-рителе — нитрометане. Определенная эксперим. константа равновесия р-ции в бензоле в присутствии III составляет 15,85 при 33,8° и 5,6 *л/моль* при 54,7°; вычисленный из этих данных тепловой эффект равен 10,1 *ккал/моль*. И. М.

31996. Взаимные превращения итаконового и цитраконового ангидридов в растворах аминов. Барб (Interconversions of itaconic and citraconic anhydride in amine solutions. Barb W. G.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1647—1651 (англ.)

Изомеризация итаконового ангидрида (I) в цитраконовый ангидрид (II) в р-ре диметиламина (III) исследовалась спектрофотометрически при т-рах 21—40°. Исследуемые р-ры нестабильны вследствие автоокисления III в присутствии I. Стабильность повышалась добавлением хинона. Энергия активации р-ции изомеризации равна ~ 15 *ккал/моль*, предэкспонент равен $\sim 2{,}5 \cdot 10^9$ мин$^{-1}$. Скорость р-ции в других ароматич. комплексообразующих р-рителях (анизол, мезитилен) одного порядка со скоростью термич. изомеризации I в II. С *трет*-алифатич. аминами I мгновенно образует анилиново-красный комплекс, который медленно превращается в неидентифицированный продукт красно-бурого цвета. II также медленно образует этот продукт в р-ре алифатич. аминов. Аммиак, первичные и вторичные амины также мгновенно образуют анилиново-красный комплекс, который быстро обесцвечивается, по-видимому, вследствие образования амидов. Авторы предлагают применять р-р I как доступный специфич. индикатор на *трет*-алифатич. амины. А. Р.

31997. Спектроскопическое изучение высокочастотных разрядов в газах и пламени при атмосферном давлении. Россихин В. С., Цикора И. Л., Ж. физ. химии, 1955, 29, № 6, 1080—1086

См. РЖХим, 1956, 6117.

31998. Использование континуума окись азота/кислород для оценки относительной конц-ии атомов кислорода в пламенных газах. Джеймс, Сагден (Use of the nitric oxide/oxygen continuum in the estimation of the relative concentrations of oxygen atoms in flame gases. James C. G., Sugden T. M.), Nature, 1955, 175, № 4449, 252—253 (англ.)

Континуум в зеленой части спектра, обязанный по Гейдону р-ции $NO + O \rightarrow NO_2 + h\nu$, исследован в пламени воздушных смесей H_2 в горелке Мекера с измерением в пламенных газах на расстоянии нескольких *см* от первичных конусов (высотой несколько *мм*) т-ры методом обращения *D*-линии Na и интенсивности свечения *I* в зеленом континууме спектрографом с фотоумножителем. С увеличением расстояния от края горелки *I* снижается при неизменной т-ре газов, что указывает на неравновесность конц-ий атомов O в пределах до 2 *см* от края. На данной высоте *I*, измеренная для ряда смесей с различными т-рами пламен в пределах 2050—2290° K, возрастает пропорционально равновесной конц-ии атомов O, с уменьшением коэфф. пропорциональности по мере удаления от края. Сделан вывод о пропорциональности неравновесной и равновесной конц-ий атомов O в пламенных газах. А. С.

31999. Механизм детонации. Кук (Mechanism of detonation. Cook Melvin A.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 2, 409—410 (англ.)

Оспаривается трактовка механизма детонации «скачком», предложенная Зельдовичем и фон-Нейманом. На основе графич. анализа ур-ний гидродинамич. теории детонации предложен механизм детонации с учетом скорости цепной р-ции. А. Б.

32000. О термическом разложении сульфата кальция при пониженных температурах. Хедвалль, Нурденгрен, Лильегрен (Über die thermische Zersetzung von Kalziumsulfat bei niedrigen Temperaturen. Hedvall J. A., Nordengren Sven, Liljegren B.), Chalmers tekn. högskol. handl., 1955, № 158, 1—18 (нем.)

Доказана возможность разложения $CaSO_4$ и получения больших выходов SO_3 при сравнительно низкой т-ре $\sim 1000°$ в присутствии примеси кварца, активированного добавкой NaCl. Скорость р-ции повышается при непрерывном отводе газов, образующихся при разложении. Р-цию следует осуществлять в окислительной атмосфере; наличие водяного пара приводит в отдельных случаях к повышению выходов. Разложение $CaSO_4$ при 1000° может быть достигнуто также в присутствии небольших кол-в окислов Mn, Cr, Fe и Zn. С. И.

32001. Сравнительное исследование кинетики дегидратации некоторых гидратированных солей. Уилер, Фрост (A comparative study of the dehydration kinetics of several hydrated salts. Wheeler R. C., Frost G. B.), Canad J. Chem., 1955, 33, № 3, 546—561 (англ.)

Изучена кинетика дегидратации (ДГ) порошкообразных кристаллогидратов. Анализируя временной ход потерь в весе при ДГ и снятые для ряда в-в дебаеграммы, авторы приходят к выводу, что при ДГ $MnSO_4 \cdot 4H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ и $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ образуются рентгеноаморфные промежуточные продукты, а ДГ $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и, повидимому, также и $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ при очень низких давлениях идет с образованием кристаллич. промежуточных продуктов. При увеличении давления паров H_2O скорость ДГ всех изученных в-в сначала падает, достигает минимума и затем снова возрастает, что, по мнению авторов, связано с индукционным периодом процесса перехода кристаллич. или аморфных промежуточных продуктов в кристаллогидрат, содержащий меньшее число молекул H_2O. Б. З.

32002. Карбид кальция. I, II, III. Кинетика первой стадии реакции получения карбида кальция при пониженном давлении (2—3 *мм* рт. ст.). IV. Скорость разложения карбида кальция. Муканбо, Ямананака (カルシウム-カーバイドに關する研究.第 1,2,3

報. 減壓 (2-3mmHg) 下に於ける第 1,段生成反應の速度論的研究. 第 4 報. カルシウムカーバイドの分解速度について. 向坊隆, 山中義雄)、工業化學雜誌、 Korё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 2, 73—75; № 4, 232—234; № 5, 313—315; № 12, 920—922 (япон.)

Сообщение I. Р-ция CaO и C при давл. 2—3 *мм* рт. ст. и т-ре выше 1200° идет по единственному пути: $CaO + C = Ca + CO$. Скорость р-ции определялась при т-ре 1200—1400° по уменьшению веса, которое измерялось при помощи пружинных термовесов. В случае использования в качестве источника C древесного угля энергия активации равна 110,0 *ккал/моль*.

Сообщение II. Методом, описанным в предыдущей работе, были проведены опыты по определению скоростей р-ции и энергии активации при использовании: 1) кокса, антрацита, древесного угля и сажи, 2) образцов CaO, полученных при разных т-рах от 1000 до 1340° и 3) образцов CaO с добавкой 3% NaCl, приготовленных при т-рах 1200—1400°. Получены следующие энергии активации: с коксом 124,8, с пековым коксом 142,2, с антрацитом 110,8—118,0, с сажей 78,7 *ккал/моль*. Повышение т-ры приготовления CaO, повидимому, вызывает увеличение энергии активации и уменьшение скорости р-ции получения CaC_2. При добавках NaCl скорость р-ции не изменяется, но величина энергии активации уменьшается на 20 *ккал/моль* по сравнению со значением ее при использовании чистой CaO.

Сообщение III. Смесь одной части CaO и трех частей C брикетировалась при давл. 50 и 500 *кг/см*². Скорость р-ции на брикетах измерялась при т-ре 1200—1400° с помощью прибора, описанного в части *I*. Аналогичные опыты были проведены для исследования влияния размеров частиц (20—180 меш) древесного угля, пекового угля и CaO на скорость р-ции. Скорость р-ции, пропорциональная контактирующей поверхности порошков, достигает весьма высоких значений в прессованных брикетах мелкодисперсных порошков.

Сообщение IV. Синтетический карбид, приготовленный из $CaCN_2$ (**I**), и некоторые технич. карбиды (**II**) нагревались при 2—3 *мм* рт. ст. до 1500°, и потери веса определялись с помощью пружинных термовесов. Для всех карбидов разложение начинается при 1130—1150°. Энергия активации р-ции разложения оказалась равной 72,4 для **I** и 57,6 *ккал/моль* для **II**; возможно, что различие этих значений связано с наличием примесей. Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 14, 8002; № 18, 10412; № 2, 13373. Katsuya Inouye.

32003. Взаимодействие алюминия с четыреххлористым углеродом. Улиг (Reaction of aluminum with carbon tetrachloride. Uhlig Herbert H.), Rec. Chem. Progr., 1954, **15**, № 3, 129—130 (англ.)

На основании результатов, полученных в настоящей работе, автор подтверждает полученные ранее данные (РЖХим, 1956, 22438). А. С.

32004. Исследование кинетики синтеза ганита в твердой фазе. Кайнарский И. С., Сидоров Н. А., Укр. хим. ж., 1955, **21**, № 5, 592—599

Изучена р-ция синтеза ганита $ZnAl_2O_4$ из высокодисперсных ZnO и Al_2O_3 в твердой фазе. В смеси $1ZnO : 1Al_2O_3$ начало образования ганита наблюдается между 500 и 550°. При 1200° ганит может быть синтезирован количественно в течение 3 час. Введение двойного избытка Al_2O_3 повышает скорость р-ции в 1,2—1,5 раза, введение двойного избытка ZnO — в 1,6—2,0 раза. Кинетика синтеза ганита может быть описана диффузионным ур-нием Журавлева (Ж. прикл. химии, 1948, **21**, 887). Константы скорости, рассчитанные по ур-нию Журавлева, подчиняются ур-нию: $k = c \exp(-q/RT)$. Для реагирующих смесей $ZnO : Al_2O_3$ состава 1 : 1; 1 : 2; 2 : 1 энергии активации q при 1000—1200° равны 7000; 5500; 4600, а множители c соответственно $6{,}6 \cdot 10^{-3}$; $2{,}8 \cdot 10^{-3}$; $2{,}0 \cdot 10^{-3}$. По мнению авторов, в начальный период синтез ганита идет за счет р-ции между парами возгоняющейся ZnO и зернами глинозема; в дальнейшем скорость р-ции определяется диффузией ZnO через слой ганита в твердой фазе. О. К.

32005. Кинетика реакций взаимодействия серы с никелем и сталью. Дравникс (Kinetics of nickel-sulfur and steel-sulfur reactions. Dravnieks Andrew), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 8, 435—439 (англ.)

Кинетика взаимодействия расплавленной S с Ni и Fe изучалась по убыли веса образцов после удаления пленки сульфидов и по изменению электропроводности металлов во время р-ции. При т-рах 210—444° кол-во образующегося на Ni сульфида (y) растет со временем (t) по закону $y^2 = kt$. Автор считает, что скорость р-ции лимитируется диффузией через пленку сульфида. Энергия активации (E) для р-ции S с Ni при т-рах ниже 300° равна 53 *ккал*, выше 300° $E \sim 20$ *ккал*. Указанное изменение E автор объясняет переходом миллерита в другую форму NiS. Для р-ции S с Fe E равна 41 *ккал* во всем интервале т-р, а периодич. появление дефектов в растущей пленке сульфида приводит к кинетике, которая формально может быть описана ур-нием $y = kt^{n(t)}$, где $n(t)$ растет со временем от 0,5 до 1. М. С.

32006. Новый каталитический эффект при окислении углей. Фрей (A new type of catalytic effect in the oxidation of carbon. Frey H. M.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A228**, № 1175, 510—518 (англ.)

Показано, что предварительная обработка косточковых углей к-тами (HCl, HF, HBr, HJ, H_2SO_4, H_3PO_4) в ~10 раз понижает скорость их низкотемпературного окисления и адсорбции на них кислорода. Отношение $CO : CO_2$ в продуктах р-ции и в газах, десорбированных углем после адсорбции на нем O_2, J, необработанных углей при 350—550° постоянно, а у обработанных к-тами — растет с т-рой. На основании опытов с $C^{14}O$ и $C^{14}O_2$ автор считает CO единственным первичным продуктом при т-рах < 600°; CO_2 является вторичным продуктом и образуется при т-рах ⩾ 600°. При 50—300 *мм* рт. ст. состав продуктов не зависит от давления. Полученные результаты автор объясняет с позиций электронной теории каталитич. окисления углей (Long F. J., Sykes K. W., J. Chim. phys., 1950, **47**, 361; Proc. Roy. Soc., 1952, **A215**, 100). Д. Д.

32007. Специфичность при катализе металлами. Трапнелл (Specificity in catalysis by metals. Trapnell B. M. W.), Quart. Revs. London. Chem. Soc. 1954, **8**, № 4, 404—421 (англ.)

Обзор. библ. 34 назв. Г. К.

32008. Роль кислорода в контактном окислении. Хирота, Ямада (接觸酸化における酸素の役割. 廣田鋼藏, 山田昇), 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem. 1954, **8**, № 7, 9—17 (япон.)

Обзор. Библ. 75 назв. А. Ш.

32009. Применение теории полупроводников к проблемам гетерогенного катализа. Хауффе (Anwendung der Halbleiter-Theorie auf Probleme der heterogenen Katalyse. Hauffe K.), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 7, 189—207 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассматривается современное состояние теории катализа, ее связь с теорией полупроводников, а также применение теории граничного слоя к хемосорбции и катализу. На примерах распада N_2O, окисления CO и других р-ций анализируется стадийный механизм процессов. Показано, что преобладающее действие дырочных (p) или электронных (n) полупроводников на катализируемые р-ции определяется характером электронного перехода на стадии, контролирующей суммарной процесс. По мнению автора, применение теории полупро-

водников к катализу весьма перспективно для хим. технологии. Библ. 103 назв. А. Ш.

32010. Роль аморфной и кристаллической фаз в гетерогенном катализе. Кобозев Н. И. В сб.: Гетерогенный катализ в хим. пром-сти. М., Госхимиздат, 1955, 86—112

Суммированы эксперим. и торетич. данные о роли кристаллич. и аморфной фаз в гетерог. катализе, полученные на основе разработанной автором теории активных ансамблей. М. С.

32011. Свойства поверхностных соединений по данным оптических исследований. Теренин А. Н. В сб.: Гетерогенный катализ в хим. пром-сти. М., Госхимиздат, 1955, 179—193

Изложение работ автора и его сотрудников по спектральному обнаружению адсорбированных молекул, по изучению методом ИК-спектров поглощения характера взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью твердого тела и по исследованию влияния адсорбции газов и паров на поверхностные фотоэлектрич. свойства окисных полупроводников. Библ. 17 назв. См. также РЖХим, 1955, 28524. О. К.

32012. Поверхностные соединения в гетерогенном катализе. Пшежецкий С. Я. В сб.: Гетерогенный катализ в хим. пром-сти. М., Госхимиздат, 1955, 158—178

По мнению автора, кинетика каталитич. р-ций определяется закономерностями образования и разрушения поверхностных соединений (РЖХим, 1956, 9407). В общем случае элементарные стадии катализа протекают с соизмеримой скоростью и не являются частичными равновесиями. Наиболее общим методом трактовки кинетики каталитич. р-ций является, по мнению автора, метод стационарных конц-ий поверхностных соединений. О. К.

32013. Механизм действия твердых катализаторов. Боресков Г. К. В сб.: Гетерогенный катализ в хим. пром-сти. М., Госхимиздат, 1955, 5—28

Основным фактором, определяющим уд. каталитич. активность (КА) (КА единицы поверхности), по мнению автора, является хим. состав и хим. строение катализатора; приведены данные, указывающие на приблизительное постоянство уд. каталитич. активностей для ряда катализаторов постоянного хим. состава вне зависимости от способа их приготовления, термич. обработки и величины поверхности (силикагель в р-ции гидролиза хлорбензола, Al_2O_3 и MgO в р-ции дегидратации C_2H_5OH, Pt в р-циях окисления SO_2 и H_2 и гидрирования циклогексена, Ni в р-ции гидрирования C_2H_4). В связи с этим в качестве основного способа вариации КА катализаторов предлагается изменение их хим. состава, а для катализаторов постоянного состава — изменение работающей поверхности путем изменения их внутренней поверхности и пористой структуры. См. также РЖХим, 1955, 31275. М. С.

32014. Роль каталитических факторов в электрохимических реакциях. Веселовский В. И. В сб.: Гетерогенный катализ в хим. промышленности. М., Госхимиздат, 1955, 194—203

Каталитическая (хим.) природа в-ва электрода и поверхностные хим. соединения, по мнению автора, играют определяющую роль в механизме и кинетике ряда электрохим. процессов. Эксперим. исследование процессов электрохим. окисления ионов NO_2^-, SO_3^{2-} и молекул SO_2 и H_2O_2, вместе с параллельным и независимым определением состояния поверхности Pt-электрода, указывает на существование связи этих процессов с каталитич. (хим.) участием поверхностных кислородных соединений, электрохимически образующихся на Pt-электроде. Определяющая каталитич. роль поверхностных кислородных соединений установлена для электрохим. р-ций обмена $Cr_2O_7^{2-}$ с Cr^{3+} и Tl^+ с Tl^{3+} на Pt; обмен происходит в области потенциалов, где Pt покрыта поверхностным кислородным соединением. Роль поверхностных кислородных соединений установлена также фотоэлектрохим. исследованиями для ряда металлов (см. РЖХим, 1954, 35690, 35691). О. К.

32015. Экспериментальные методы определения каталитической активности. Боресков Г. К., Слинько М. Г., Хим. пром-сть, 1955, № 1, 19—26

Описаны различные методы определения активности твердых катализаторов газовых р-ций в лабор. условиях и рассмотрены их преимущества и недостатки. Авторы приходят к выводу, что наиболее совершенным является стационарный циркуляционный метод. Для массовых испытаний катализаторов рекомендуются, если не требуется очень большой точности, проточные методы, с тщательным учетом возможных искажений за счет неравномерностей скоростей по сечению, неизотермичности и т. п. При необходимости малого расхода реагентов и невозможности значительных отклонений катализаторов от стационарного состояния рекомендуются статич. методы. С. К.

32016. Природа активных центров в гетерогенном катализе. Кобозев Н. И., Уч. зап. Моск. ун-та, 1955, № 174, 17—51

Изложены опубликованные ранее эксперим. результаты и основные положения теории активных ансамблей. Автор приходит к выводу, что природа активных центров в гетероген. катализе — атомная, а не кристаллич., и подразделяет катализаторы на атомно-активные (активные центры не включены в решетку) и кристаллоактивные (активные центры в виде отдельных атомов или небольших атомных ансамблей закреплены в решетке). М. С.

32017. Люминесценция и катализ. 1. Природа активных центров катализаторов-кристаллофосфоров. Крылова И. В., Данчевская М. Н., Кобозев Н. И., Ж. физ. химии, 1955, 29, № 9, 1684—1695

Изучены люминесцентные свойства и каталитич. активность в р-ции дегидрогенизации CH_3OH катализаторов-кристаллофосфоров [ZnO, нанесенной на силикагель (K_1), и ZnS с добавками Cu(K_2)]. Общая каталитич. активность K_1 монотонно возрастает с увеличением степени заполнения силикагеля (α) от 0,0002 до 0,1 моноатомарного. Начало заметной каталитич. активности K_1 совпадает с появлением оранжево-желтой люминесценции, характерной для кристаллич. ZnO. Энергия активации разложения CH_3OH (E) на K_1 снижается с 42 при $\alpha > 0{,}01$ до 20 *ккал* при $\alpha \approx 0{,}0005$. Кривые зависимости каталитич. активности и интенсивности свечения K_2 от содержания Cu имеют сходный характер. Делается вывод, что активными центрами являются сверхстехиометрич. атомы или ионы Zn (в K_1 и K_2) и атомы или ионы Cu (в K_2). М. С.

32018. Реакция изотопного обмена между тяжелым кислородом и углекислым газом на серебряном катализаторе. Мори, Хирота, Кобаяси (Isotopic exchange reaction between heavy oxygen and carbon dioxide on silver catalyst. Mori Hisashi, Hirota Kozo, Kobayashi Yasushi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, 28, № 7, 532—533 (англ.)

Изучена р-ция изотопного обмена между углекислым газом и тяжелым кислородом, содержащим 2,12% $O^{16}O^{18}$, при начальных давлениях смесей 127—148 *мм* рт. ст. и т-рах 175—220° в присутствии серебряного катализатора, полученного восстановлением Ag водородом при 220—300°. Показано, что при этих условиях р-ция обмена несомненно имеет место, хотя при 175—188°

десорбция O_2 идет очень медленно и, повидимому, является стадией, определяющей скорость процесса. Опыты по изучению адсорбции O_2 и CO_2 при 200—250° и при начальном давл. 76—78 *мм* рт. ст. показали, что CO_2 не хемосорбируется, а O_2 хемосорбируется в значительной степени. О. К.

32019. Кинетика реакции изотопного обмена фтора с фтористым водородом. Адамс, Бернстейн, Кац (Kinetics of the isotope exchange reaction of fluorine vith hydrogen fluoride. Adams Richard M., Bernstein Richard B., Katz Joseph J.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 9, 1622—1624 (англ.)

Скорость обмена изотопов фтора между газообразными F_2 и HF^{18} в Ni-сосудах измерена при 194, 224 и 257°. Зависимость ее от конц-ии F_2 и HF хорошо описывается ур-нием с 3 константами для каталитич. р-ции, происходящей гетерогенно во фторированном слое на стенках сосуда. Найдены кажущиеся энергии активации, увеличивающиеся от 18 до 29 *ккал/моль* при возрастании конц-ии HF от 0,001 до 0,015 *моль/л*. Обработка стенки сосуда влажным воздухом увеличивает, а обработка ее H_2 уменьшает скорость обмена. Покрытие стенки порошком NiF_2 увеличивает скорость р-ции, в соответствии с увеличением истинной поверхности, в ~30 раз. А. Б.

32020. Влияние K_2O на каталитическую активность катализатора синтеза аммиака. Кобаяси, Нисидзима (アンヒモニア合成觸媒中の K_2O の有効度と觸媒活性, 小林晴夫, 西島治), 工業化學雜誌, Korё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 3, 189—191 (япон.)

На семи Fe — Al_2O_3— K_2O-катализаторах определялись скорости р-ции синтеза NH_3 при 30—100 *атм* при 425, 450 и 475° и рассчитывались энергии активации (*E*). Катализаторы истирали в порошок (100 меш) и определяли их растворимость в H_2O при комнатной т-ре в течение 24 час. Кол-во нерастворявшегося в H_2O K_2O (вес. %) почти прямо пропорционально константе скорости р-ции и обратно пропорционально *E* в интервале 0—0,4 вес.% нерастворившегося K_2O (*E* =34 *ккал/моль* при 0,1% K_2O). При большем содержании K_2O *E* остается постоянной (~15 *ккал/моль*) независимо от содержания K_2O. Обсуждается причина этого явления. Определение растворимости K_2O в H_2O рекомендуется как метод оценки качества промышленных катализаторов.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 5, 2686. Inouye Katsuya.

32021. Изучение смешанного катализатора окись никеля — кизельгур. I. Адсорбционная способность и каталитическая активность как функции состава. Кавагути, Кихара (酸化ニッケル-珪藻土觸媒の研究. 第 1 報. 觸媒の組成と吸着能及び重合活性との關係. 川口信一, 木原弘二), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 1, 15—19 (япон.)

Изучалась зависимость адсорбированных на катализаторе кол-в: NH_3 при 0° и 150 *мм* рт. ст., бутана при 0° и 100 *мм* рт. ст. и пропилена при 0° и 320 *мм* рт. ст. от состава катализатора. Для всех изученных в-в при определенном составе катализатора наблюдался максимум адсорбированного кол-ва.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 20, 12341. T. Katsurai.

32022. Рентгенографическое и электронномикроскопическое изучение металлических никелевых катализаторов. Алчуджан А. А., Сб. науч. тр. Ереванск. политехн. ин-та, 1955, № 6, 3—12

Рентгенографич. и электронномикроскопич. исследование никелевых катализаторов (К) с параллельным изучением их активности в р-ции гидрирования бензола показало, что К, полученные восстановлением в H_2 при 240—325° ацетата, оксалата и формиата Ni (соответственно К-I, К-II, К-III), имеют куб. гранецентрированную решетку β-Ni с размерами кристаллитов 610—770 А (зерна К-I состоят из 3—6 кристаллитов, К-II — из 1—2 и К-III — из 1 кристаллита); по убывающей активности К располагаются в ряд: К-III > К II > К-I. Автор указывает, что К с близкими размерами кристаллитов и зерен обладают заметно различными активностями, и высказывает предположение, что каталитич. активность этих К определяется энергетич. состоянием их поверхности и условиями приготовления. С. К.

32023. Изменения структуры поверхности и каталитической активности платины. Гартон, Туркевич (Altération de structure de la surface d'un catalyseur et activité catalytique d'un catalyseur de platine. Garton Geoffroy, Turkevich John), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1954, **51**, № 9, 516—519 (франц.)

Электронномикроскопическим методом подтененных реплик показано, что при нагревании листочка Pt до красного каления в смеси паров NH_3 и O_2 на гладкой поверхности Pt появляются кристаллич. образования в виде уступов и террас, высотой до 5000 А, частично состоящие из слоев ~200 А. Электронные микроснимки показывают, что нагревание Pt в вакууме, O_2, окислах азота, парах NH_3 до 1000° не вызывало подобных изменений поверхности. Изучение р-ций разложения H_2O_2 и гидрогенизации C_2H_4 на Pt, претерпевшей описанные изменения, приводит авторов к выводу, что увеличение числа вершин и ребер на поверхности Pt не повышает ее удельной каталитич. активности. Л. М.

32024. О каталитической коррозии. Рогинский С. З., Третьяков И. И., Шехтер А. Б., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 10, 1921—1923

В связи со статьей Гартона и Туркевича (см. реф. 32023) дана краткая сводка результатов, опубликованных авторами в 1947—1953 гг. (Ж. физ. химии, 1949, **23**, 50, 1152; Докл. АН СССР, 1949, **66**, 231; 1950, **72**, 551; РЖХим, 1954, 19613, 19614, 21393): с помощью электронномикроскопич. метода подтененных реплик были обнаружены и изучены своеобразные изменения структуры поверхности, претерпеваемые металлами (Pt, Pd, Cu, Fe, Ag) под действием протекающих на них экзо- и эндотермич. каталитич. р-ций (окисление H_2, окисление NH_3, разложение NH_3 и др.). Показано, что эти изменения не могут быть вызваны ни нагреванием металлов, ни адсорбцией компонентов р-ций и что они обусловлены воздействием катализируемой р-ции на катализатор, т. е. являются особым «каталитическим» типом коррозии. При р-ции окисления H_2 удельная каталитич. активность Pt, претерпевшей каталитич. коррозию, остается без изменений. Библ. 20 назв. О. К.

32025. Изучение степени однородности поверхности катализаторов посредством спекания. Разложение паров муравьиной кислоты на никелевом и медном катализаторах. Тояма, Кубокава (シンタリングによる觸媒表面の均一性の研究. ッケル及び銅觸媒による蟻酸蒸氣の分解. 外山修, 窪川裕), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74**, № 11, 876—878 (япон.)

Разложение HCO_2H изучалось в присутствии восстановленных Ni или Cu, подвергавшихся спеканию при различных т-рах. Были определены каталитич. активности и величины поверхностей катализаторов. На основании полученных результатов сделан вывод, что разложение HCO_2H происходит на активных центрах катализаторов.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 1, 3799. T. Kazuray

32026. О хемисорбции и окислении сернистого ангидрида на твердых катализаторах при нормальной температуре. Давтян О. К., Овчинни-

кова Е. Н., Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 6, 857—860]

Изучена кинетика адсорбции и хемисорбции SO_2 (I) из смеси газов I и O_2 (2 : 1) при комнатной т-ре на губчатой Pt, активированном угле, Cr_2O_3, V_2O_5, Fe_2O_3 и графите. На всех катализаторах (К) (за исключением увлажненного активированного угля) адсорбция и хемисорбция быстро (за 5—10 мин.) достигают насыщения. По предельному кол-ву H_2SO_4, образовавшейся на 1 *г* К, последние располагаются в следующий ряд: Pt > активированный уголь > V_2O_5 > графит > Cr_2O_3 > Fe_2O_3, близкий к ряду активности этих К в условиях каталитич. окисления I при высоких т-рах. Наличие на поверхности К паров H_2O, как правило, увеличивает предельное кол-во хемосорбированного I. Авторы считают, что на К имеются поверхностные окислы, которые, взаимодействуя с физически адсорбированным I, образуют промежуточные поверхностные соединения. М. С.

32027. Фазовое состояние активного компонента в ванадиевых катализаторах окисления двуокиси серы. Илларионов В. В., В сб.: Гетерогенный катализ в хим. пром-сти , М., Госхимиздат, 1955, 393—395

Произведено термографич. и рентгенографич. исследование системы V_2O_5 — K_2SO_4 и V_2O_5—$K_2S_2O_7$. При нагревании свежеприготовленной шихты из х. ч. V_2O_5 и K_2SO_4 при 390° наблюдается эндотермич. эффект, обусловленный, как показало рентгенографич. исследование, образованием нестабильного в-ва $V_2O_5 \cdot K_2SO_4$, легко разрушающегося при контакте с водой. На диаграмме состояния V_2O_5—K_2SO_4 отмечены также эвтектики V_2O_5 и V_2O_5. K_2SO_4 при 490° и K_2O и $V_2O_5 \cdot K_2SO_4$ при 426°. В системе V_2O_5—$K_2S_2O_7$ при 285° обнаружено экзотермич. образование соединения $V_2O_5 \cdot K_2S_2O_7$, также легко разлагающегося водой. По мнению автора, высокая каталитич. активность ванадиевых сернокислотных катализаторов обусловливается образованием соединений $V_2O_5 \cdot K_2SO_4$ и $V_2O_5 \cdot K_2S_2O_7$. В условиях окисления SO_2 активный компонент катализатора находится в состоянии расплава. О. К.

32028. Механизм реакции разложения муравьиной кислоты на никелевом катализаторе с учетом электронного взаимодействия. Зурман, Ведлер (Reaktionsmechanismus beim Zerfall der Ameisensäure am Nickel-Kontakt auf Grund elektronischer Wechselwirkung. Suhrmann R., Wedler G.), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 21, 655 (нем.)

Изучены изменения электрич. сопротивления (Ω) полученной путем испарения тонкой Ni-пленки при протекании на ее поверхности р-ции разложения HCOOH при комнатной т-ре. Вначале наблюдается быстрое падение Ω, вызванное, повидимому, адсорбцией HCOOH на Ni, которое сменяется медленным ростом Ω, вызванным адсорбцией на Ni CO, образовавшейся вследствие разложения HCOOH на CO и H_2O. По мнению авторов, при адсорбции HCOOH происходит переход электронов к катализатору, а при адсорбции CO — переход электронов от катализатора к адсорбированной молекуле (см. также РЖХим, 1955, 54769). О. К.

32029. Каталитическое разложение изопропилового спирта на различных окислах. Крылов О. В., В сб.: Гетерогенный катализ в хим. пром-сти. М., Госхимиздат, 1955, 437—445

Изучение каталитич. разложения изопропилового спирта при 200—450° на ряде окислов показало, что каталитич. активность окислов металлов главной и побочной подгруппы второй группы периодической системы Менделеева возрастает с ростом атомного веса металла, образующего окисел. В этом же направлении возрастает и дегидрирующая способность катализаторов. Окислы Mg, Zn, Cd, Ca, Sr и Ba вызывают преимущественно дегидрирование, а окислы Ti и Al — дегидратацию изопропилового спирта; на BeO при высоких т-рах (370—438°) скорости дегидрирования и дегидратации близки; $Ba(OH)_2$ и $Ca(OH)_2$ являются преимущественно дегидрирующими, а $BaCO_3$ и $CaCO_3$ — дегидрирующими и дегидратирующими катализаторами. Полученные результаты и рассмотренные литературные данные указывают, по мнению автора, на дегидрирующее действие окислов — электронных полупроводников, а также щел. окислов и на дегидратирующее действие кислотных окислов. О. К.

32030. Кислотность и полимеризационная активность твердых кислотных катализаторов. Джонсон (Acidity and polymerization activity of solid acid catalysts. Johnson O.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 9, 827—831 (англ.)

Кислотность ряда катализаторов изучена путем титрования их в бензольном р-ре *н*-бутиламином с индикатором *п*-диметиламиноазобензолом. Титрование этим методом нанесенных на силикагель к-т, сила которых в водн. р-рах известна, показало, что метод дает правильное число кислотных центров на твердой поверхности и пригоден для к-т, константа диссоциации которых в водн. растворах выше 10^{-6}. Полимеризация пропилена при 200° на алюмосиликатах и магнийсиликате протекает соответственно кинетич. ур-нию $dx/dt = k(a-x)/(1+bx)$, где a — начальное давление C_3H_6, x — падение давления за время t, k — константа скорости. k линейно растет с ростом кислотности алюмосиликатных катализаторов. Сравнение этих данных с данными по кислотности и скорости полимеризации на к-тах, нанесенных на силикагель ($HClO_4$, $KHSO_4$, $(COOH)_2$ и др.), показало, что каталитич. активность при данном числе кислотных центров заметно возрастает с увеличением силы к-ты. О. К.

32031. Каталитическая активность инертного кремнезема, вызываемая облучением нейтронами. Вейс, Суэглер (Catalytic activity induced by neutron irradiation of inert silica. Weisz P. B., Swegler E. W.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 9, 1567—1568 (англ.)

Средний % изомеризации гексена-1 при 350° без катализатора 1,3; в присутствии необлученного силикагеля 3,3%; в присутствии силикагеля, облученного потоком $7,5 \cdot 10^{18}$ быстрых нейтронов на *см*² и равным колвом медленных нейтронов (<0,1 *Мэв*), 9,4%; в присутствии силикагеля, облученного 1/4 этого потока, 4,6%. Масс-спектрометрический анализ показал наличие в продуктах р-ции гексена-2 и гексена-3. Изменений макроструктуры силикагеля после облучения нейтронами не наблюдалось. Увеличение каталитич. активности облученного нейтронами силикагеля вызвано, по мнению авторов, образованием дефектов в кристаллич. решетке. О. К.

32032. Исследование химическим методом связи между активностью катализаторов низкотемпературного гидрирования и наличием в них водорода. Фрейдлин Л. Х., Руднева К. Г., В сб.: Вопр. хим. кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, 557—568

Приведен обзор ранее опубликованных работ авторов. Делается вывод, что наиболее важной особенностью скелетных Ni-катализаторов и ряда других контактов низкотемпературного гидрирования является металло-водородный состав их поверхностного слоя, определяющий их основные свойства, область и условия их применения. Указано, что устойчивость таких катализаторов зависит от способности гидрируемого в-ва удалять из катализатора водород. Библ. 34 назв. См. также РЖХим, 1956, 15668, 15669. С. К.

32033. О никелевом «скелетном» катализаторе и металло-водородной структуре. Кефели Л. М., В сб.:

Гетерогенный катализ в хим. пром-сти. М., Госхимиздат, 1955, 467—470

Согласно данным автора, при получении никелевого скелетного катализатора выщелачиванием металлич. соединения Ni_2Al_3 происходит перегруппировка атомов Ni в куб. гранецентрированную решетку, причем пористая структура образуется не за счет мест, освобождающихся в результате выщелачивания, а за счет межкристаллич. пустот. Оспариваются выводы Л. Х. Фрейдлина с сотрудниками о роли металл-водородной структуры активных никелевых катализаторов (см. пред. реф.) Д. Д.

32034. Роль водорода в ренеевском никелевом катализаторе. **Смит, Чадуэлл, Керслис** (The role of hydrogen in Raney nickel catalyst. Smith Hilton A., Chadwell Andrew J., Jr, Kirslis S. S.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 9, 820—822 (англ.)

Показано, что в ренеевском никелевом катализаторе (РНК) содержится 0,5—1 атом H на 1 атом Ni и нет указаний на присутствие в нем NiH_2. Нагревание РНК в вакууме вызывает выделение водорода, переходящее во взрыв и сопровождающееся самораскаливанием РНК, что, по мнению авторов, связанно с экзотермич. процессом рекомбинации атомов H. Каталитич. активность РНК по отношению к гидрированию бензола пропорциональна содержанию в нем водорода. Уд. поверхность РНК при удалении из него содержащегося в нем водорода падает до ~1/5 начальной величины. Авторы считают, что РНК промотируется адсорбированным водородом, находящимся в метастабильном атомном состоянии. См. также реферат 32032. Д. Д.

32035. Действие ренеевского никеля на селенистые соединения. **Хауптман, Вальтер** (The action of Raney nickel on selenium compounds. Hauptmann Heinrich, Walter Wolfgang Ferdinand), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 18, 4929—4930 (англ.)

На обезгаженном при 200° ренеевском Ni-катализаторе (РНК) диселениды и фенилселенобензоат при 80° (в кипящем бензоле) превращаются в селениды, а при 180° (в струе азота) в дифенил. При 140° (в кипящем ксилоле) образуется смесь обоих продуктов. Селенистые соединения в присутствии РНК ведут себя аналогично сернистым, но менее стойки: из сернистых соединений дифенил на РНК образуется при 220°, а из селенистых соединений Se извлекается полностью при 180° и в значительных кол-вах уже при т-ре 140°, при которой из сернистых соединений образуется лишь дифенилсульфид. Метильные группы в орто-положении тормозят р-цию на РНК: из ди-*о*-толилдиселенида при 140° образуется лишь ди-*о*-толилселенид, ди-*о*-толил образуется при 180°. Д. Д.

32036. Влияние количества скелетного никелевого катализатора на скорость гидрирования некоторых непредельных спиртов. **Сокольский Д. В., Фасман А. Б.**, Вестн. АН КазССР, 1955, № 9, 70—77

На примере гидрирования на скелетном никелевом Ni-катализаторе диметилацетиленилкарбинола (I), диметилвинилкарбинола (II) и диметилвинилацетиленилкарбинола (III) изучалось влияние кол-ва катализатора на скорость р-ции. Гидрирование проводилось в 0,1 н. NaOH при 20° и атмосферном давлении при встряхивании. При малых кол-вах катализатора р-ция течет по нулевому порядку по непредельному в-ву; скорость р-ции растет по мере увеличения кол-ва катализатора, порядок становится смешанным, и р-ция переходит в диффузионную область для всех трех спиртов. Скорость гидрирования I возрастает при увеличении конц-ии I до 0,3 *мл* в 60 *см*³ р-ра, после чего наступает нулевой порядок по карбинолу и скорость р-ции больше не увеличивается. Порядок р-ции по II и III больше 0, но меньше 1. Определяющей стадией процесса авторы считают активированную адсорбцию карбинола. Д. Д.

32037. Способ приготовления нового никелевого катализатора. **Урусибара, Нисимура** (Procedure for the preparation of the new nickel catalyst. Urushibara Yoshiyuki, Nishimura Shigeo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, **27**, № 7, 480 (англ.)

Излагаются условия приготовления высокоактивного Ni-катализатора (К) (Urushibara J., Bull. Chem. Soc. Japan, 1952, 25, 280). В нагретую на кипящей водяной бане смесь 10 *г* тонкой Zn-пыли с 3 *см*³ дистилл. воды при интенсивном перемешивании добавляется 10 *см*³ подогретого до кипения водн. р-ра 4,04 *г* $NiCl_2 \cdot 4H_2O$. Осадок немедленно отсасывается на стеклянном фильтре, промывается горячей водой и 15—20 мин. обрабатывается при периодич. перемешивании 160 *см*³ 10%-ного р-ра NaOH при 50—60°, после чего промывается горячей водой и спиртом. Такой К, содержащий ~1 *г* Ni и 4,7 *г* Zn, столь же активен, как 1 *г* ренеевского Ni — К, и может гидрировать при обычных т-ре и давлении кетоны, нитрилы, оксимы, двойную связь, конъюгированную с карбонильной или карбоксильной группой, и т. д. Д. Д.

32038. Новый способ приготовления никелевого катализатора. **Урусибара, Нисимура, Уэхара** (A new preparation of catalytic nickel. Urushibara Yoshiyuki, Nishimura Shigeo, Uehara Hideo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 6, 446—447 (англ.)

Излагается способ приготовления Ni-катализатора (К), отличающийся от ранее изложенного (см. пред. реф.) способа получения тем, что после осаждения водн. р-ра никелевой соли Zn-пылью полученный осадок обрабатывается не р-ром щелочи, а уксусной (13%) или пропионовой к-той без нагревания. Получаемый весьма активный К, содержащий очень мало Zn, следует предохранять от действия воздуха. Поскольку активный К получается как при действии к-ты, так и при действии щелочи, авторы полагают, что активация заключается в очистке поверхности К, являющегося активным по своей природе. Д. Д.

32039. Взаимодействие дейтерия и насыщенных углеводородов на никелевых катализаторах. **Роулинсон, Беруэлл, Таксуэрт** (The interaction of deuterium and saturated hydrocarbons on nickel catalysts. Rowlinson H. C., Burwell Robert L., Jr, Tuxworth Richard H.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 3, 225—231 (англ.)

Изучен изотопный обмен дейтерия с 11 парафинами и циклопарафинами при 96—210° на разных Ni-катализаторах. Среди продуктов обмена гептана и 3-метилгексана преобладают высокодейтерированные (до D_{15}), но не полностью замещ. фракции. С ростом т-ры возрастает общее кол-во прореагировавшего углеводорода, но максимум сдвигается в сторону содержания менее дейтерированных фракций. В результате обмена циклопентана, метилциклопентана, циклогексана, метилциклогексана и 2,3-диметилбутана преобладают полностью дейтерированные и монодейтерированные (D_1) фракции. Для этилциклобутана в условиях опыта наблюдается гидрогенолиз C — C-связи, скорость которого сравнима со скоростью обмена. Скорости обмена 3,3-диметилпентана, 3,3-диметилгексана, 2,2,3-триметилбутана и 1,1-диметилциклогексана значительно меньше скоростей обмена соответствующих углеводородов, не имеющих четвертичного атома углерода. Для объяснения полученных результатов авторы вводят предположение об адсорбции молекулы углеводорода с расщеплением C—H-связи и с последующей

миграцией точки адсорбции к соседнему атому С; каждая миграция сопровождается изотопным обменом. О. К.

32040. Каталитическая реакция между алифатическими спиртами и дейтерием. Андерсон, Кембалл (The catalytic reaction between aliphatic alcohols and deuterium. Anderson J. R., Kemball C.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 7, 966—973 (англ.)

Исследована скорость каталитич. р-ции обмена CH_3OH, C_2H_5OH, *изо*-C_3H_7OH и *трет*-C_4H_9OH с D_2 на полученных испарением в вакууме пленках Ni, W, Rh, Pd, Fe, Ag, а также на порошкообразной ZnO и на железном катализаторе Фишера — Тропша (К) при 0 — 112°. Методика экспериментов описана ранее (РЖХим, 1955, 36912, 36913; 1956, 25196). Образование монодейтерированных соединений протекало значительно быстрее образования других продуктов обмена. Интенсивный множественный обмен наблюдался только на Rh и К при высоких т-рах. По убывающей активности в р-циях обмена изученные катализаторы располагаются в ряд Pt, Rh, Pd, Ni, Fe, W, Ag, аналогичный ряду активностей при обмене NH_3, но отличающийся от ряда для насыщ. углеводородов. Скорость обмена со временем падает, особенно при высоких т-рах и на катализаторах с высокой активностью. Из зависимости скорости обмена от давления газа можно заключить, что CH_3OH и D_2 примерно одинаково адсорбируются на Ni. А. Р.

32041. О смешанных формиатных контактах. Лангенбек, Дрейер (Über Mischformiat-Kontakte. Langenbeck Wolfgang, Dreyer Hans), J. prakt. Chem., 1955, **1**, № 5—6, 288—293 (нем.)

Изучались описанные ранее (РЖХим, 1953, 6195) активные смешанные катализаторы (К) Ni — MgO, полученные на основе формиатов Ni и Mg. Описана новая методика приготовления К, заключающаяся в распылении смешанного р-ра $Ni(HCOO)_2$ и $Mg(HCOO)_2$ струей горячего воздуха при 100 — 200 *мм* рт. ст., испарении его путем нагревания ИК-лучами и последующем восстановлении при т-рах 300—500° в токе H_2. В р-ции гидрирования циклогексена при комнатной т-ре в жидкой фазе, К более активен, чем аналогичные катализаторы, полученные обычным испарением р-ров солей; максим. активностью обладает К, содержащий 50 ат. % Ni. Обработка ультразвуком (интенсивность 20 *вт/см²*) в течение 30 мин. повышает активность свежеприготовленного К на ~20%. Активность К, постепенно уменьшающаяся при работе, восстанавливается после соприкосновения с воздухом в течение 48 час. при комнатной т-ре и последующего восстановления водородом. С. К.

32042. Крекинг *н*-октана на алюмосиликатном катализаторе. Андрианова Т. И., Ж. физ. химии, 1955, **29**, № 11, 2048—2053

Крекинг *н*-октана (I) на алюмосиликате проводился в поточной установке при давл. 1 *атм* и 500°. Основной р-цией является разрыв связей С—С; одним из первичных продуктов р-ции был этан (II). Преобладающими вторичными р-циями являются р-ции гидрирования непредельных углеводородов и изомеризация. Методом меченых атомов (путем крекинга смеси I и II, меченного C^{14} с уд. активностью 1,93 *мкюри/ммоль*) показано, что участие II в образовании вторичных продуктов невелико и бо́льшая часть их образуется за счет крекинга I. А. Л.

32043. Разложение арсина. Тамару (The decomposition of arsine. Tamaru Kenzi), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 8, 777—780 (англ.)

Кинетика разложения AsH_3 на As и Sb изучена статич. методом при 218—278°. На пленке Sb AsH_3 разлагается с большой скоростью, затем скорость р-ции падает и достигает постоянной величины при полном покрытии поверхности мышьяком. Р-ция первого порядка по отношению к AsH_3 не зависит от конц-ии H_2. Кажущаяся энергия активации р-ции 23,2 *ккал/моль*. На поверхности стекла AsH_3 разлагается более медленно и при более высоких т-рах (350°), причем As конденсируется в виде кристаллов в холодной части сосуда. При разложении смеси AsH_3 и AsD_3 при 255° на As происходит обмен, и продукт р-ции содержит значительное кол-во HD. В смеси AsH_3 и D_2 при 255° на As HD. не образуется. По мнению автора, скорость суммарного процесса определяется скоростью поверхностной р-ции AsH_3 (адс.)→AsH_2 (адс.)+H (адс.). О. К.

32044. Влияние физико-химических свойств носителя на активность железных катализаторов для синтеза углеводородов по методу Фишера — Тропша. Берак (Wpływ własności fizykochemicznych nośnika na aktywność kontaktów żelaznych do syntezy węglowodorów metoda Fischera — Tropscha. Berak J.), Przem. chem., 1955, **11**, № 8, 432—436 (польск.; рез. русс., англ.)

Изучено влияние физ.-хим. свойств различных диатомитовых носителей на активность железных катализаторов (К) состава 100Fe — 25Cu — $125SiO_2$ — $2K_2SO_3$ в синтезе углеводородов по Фишеру—Тропшу. Показано, что с увеличением содержания колл. в-в в К и способности последних к пептизации активность К растет. Обнаружено сходство зависимостей активности К от указанных свойств диатомитовых носителей для К, восстановленных как H_2, так и исходным газом синтеза. М. С.

32045. Исследование каталитической активности хлористой меди. II. Активность хлористой меди при реакции Зандмейера с некоторыми *n*-замещенными катионами фенилдиазония. Марек (Studium katalytické účinnosti chloridu měďného. II. Účinnost chloridu měďného při Sandmeyerově reakci některých *p*-substituovaných fenyldiazoniových kationtů. Marek Jan), Chem. listy, 1955, **49**, № 7, 1034—1037 (чеш.)

В присутствии катализатора CuCl изучены р-ции превращения n-$XC_6H_4N_2^+$ в n-XC_6H_4Cl, где X = = NO_2, COOH, Cl, CH_3, OCH_3 или $N(CH_3)_2$. Установлены оптимальные соотношения кол-в катализатора и реагентов. Часть I см. РЖХим, 1955, 37254. Jan Kovàr.

32046. О свободной энергии адсорбционного вытеснения бутилена водой с каталитической поверхности. Баландин А. А., Богданова О. К., Щеглова А. П., Изв. АН СССР Отд. хим. н., 1955, № 4, 723—733

К исследованию влияния паров H_2O на процесс дегидрогенизации бутилена (I) применен метод определения свободной энергии $\Delta F^\circ = -RT \ln Z_n$ процесса адсорбционного вытеснения одного в-ва другим на активной поверхности катализатора (Баландин А. А., Богданова О. К., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1946, № 5, 497), определены также константы равновесия Z этого процесса: $Z=[(m_0/m)-1]/[(100/p)-1]$, где p—мол.% I в смеси с парами H_2O, m_0 — скорость дегидрогенизации чистого I, m — то же для p-% смеси с парами H_2O в тех же условиях. Измерения проводились на хромовом катализаторе (2 *см³*) в динамич. условиях при 560, 580 и 600°, объемной скорости 16 000 час$^{-1}$ при содержании в смеси 9—75 об. % паров H_2O. Найдено, что пары H_2O производят адсорбционное выделение I с поверхности катализатора. Получены значения $Z_{560^\circ}=3,1$; $Z_{580^\circ}=1,9$; $Z_{600^\circ}=2,0$. $\Delta F_{500^\circ}=-4308$ и $\Delta F_{580^\circ}=-2702$ *кал/моль*, а из значений Z для вытеснения I бутадиеном ($Z_2=-9,5$) и I водородом ($Z_3=0,82$) при 560° $\Delta F^\circ_2=-8572$ и $\Delta F^\circ_3=-755$ *кал/моль*. Кроме того, пары H_2O подавляют полимеризацию образующегося бута-

диена, дающего смолистые пленки, необратимо отравляющие катализатор. Предварительная обработка катализатора парами H_2O на его активность не влияет. Д. Д.

32047 К. Кинетика цепных реакций окисления. Ред. Налбандян, Эмануэль (Oxidációs láncreakciok kinetikája. (szerk.) Nalbandjan A. B., Emanuel N. M., Ford. orosból. Budapest, Akad. Kiado, 1954, 178 l., 40.— Ft), Magyar nemzeti bibliogr., 1954, № 9, 306 (венг.)

32048 Д. Кинетика окисления ацетальдегида гидроперекисью ацетила. Васильев Р. Ф., Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т хим. физики АН СССР, М., 1955

32049 Д. Водородный обмен в некоторых кислородсодержащих органических соединениях. Веденеев А. В., Автореф. дисс. канд. хим. н., Н.-и. физ.-хим. ин-т, М., 1955

32050 Д. Ионные реакции в тионилхлориде как растворителе. Бруннек (Ionenreaktion in Thionylchlorid als Lösungsmittel. Brunneck Edgar.— Diss Techn H., Braunschweig, 1953, Maschinenschr), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 9, 653 (нем.)

См. также: Реакционная способности и строение 31912, 32323, 32345, 32346, 32354, 32687. Кинетика и механизмы р-ций 32056, 32060, 32340—32344, 32348, 31351, 32352, 32366, 32464, 32685, 32689, 32690, 32695, 32696. Адсорбция 32152, 32154, 32155. Орг. катализ 32373, 32409, 32414, 32441—32443, 32487, 32494, 32529, 32583, 33482, 33518, 33543, 33559, 33584, 33589, 33667. Катализаторы 33457, 33487, 33687, 33688, 34644—34646. Др. вопр. 31585

ФОТОХИМИЯ. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

32051. Фотохимические исследования в Шумановской области ультрафиолетового излучения № 9. Криптоновая лампа — новый источник света для крайнего ультрафиолета. Образование аммиака, сенсибилизированное криптоном. Грот (Photochemische Untersuchungen im Schumann-Ultraviolett Nr. 9. Die Krypton-Lampe, eine neue Lichtquelle für das fernste Ultraviolett.— Die durch Krypton sensibilisierte Ammoniakbildung. Groth Wilhelm E.), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1954, **1**, № 5—6, 300—304 (нем.)

Источником УФ-излучения служила Kr-лампа с окном толщиною 1—1,5 *мм* из кристаллич. LiF, прозрачного до 1100 A. Лампа содержит Ne (20 *мм* рт. ст.) и незначительное кол-во Kr. При силе тока 1—3,5 *а* и напряжении 63—104 *в* кол-во квантов резонансных линий 1235 и 1165 A менялось от 0,03 до $0{,}60 \cdot 10^{16}$ в 1 сек. При освещении светом Kr-лампы смеси Kr (20 *мм* рт. ст.), N_2 (200 *мм* рт. ст.) и H_2 (400 *мм* рт. ст.) в течение 5—10 час. происходит образование NH_3 (квантовый выход 0,033) и N_2H_4 (квантовый выход 0,11). См. также РЖХим, 1955, 51539. И. В.

32052. Тушение флуоресценции NaJ водородом, хлористым водородом, углекислым газом и парами воды. Хансон (Quenching of NaJ fluorescence by H_2, HCl, CO_2 and H_2O. Hanson Howard G.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 8, 1391—1397 (англ.)

Изучалось тушение посторонними газами свечения *D*-линии атомов Na, возникающих при фотохим. разложении паров NaJ в области 2100—2500 A (H-лампа). В качестве приемника света флуоресценции использован фотоэлектронный умножитель. Эффективный поперечник тушения вычислен по методу Теренина и Прилежаевой (Z. phys. Chem., 1931, **B13**, 72; Phys. Z. der Sowjetunion, 1932, **2**, 351; 367). Скорость возбужденных атомов Na после диссоциации молекул NaJ УФ-светом различных длин волны определялась из приближенного значения для отталкивающей потенциальной кривой возбужденного атома Na и нормального атома J, полученного из измерения эффективности возбуждения *D*-линии Na как функции длины волны возбуждающего света. Сильно тушат свечение NaJ молекулы HCl и CO_2, для которых также наблюдается значительное уменьшение эффективного поперечника сечения тушения с ростом относительной скорости партнеров. Малое изменение поперечника сечения тушения флуоресценции H_2 в зависимости от относительной скорости связано с большими тепловыми скоростями H_2 и, следовательно, с малыми относительными изменениями скорости сталкивающихся молекул. Пары H_2O почти не оказывают тушащего действия. В. Е.

32053. К вопросу исследования хемилюминесценции. Климовская Л. К., Шмаевский В. Е., Допові ді та повідомлення Львівськ. ун-та, 1955, вип. 5, ч. 2, 78—79

Методом фотографической регистрации интенсивности и продолжительности свечения исследована хемилюминесценция 3-аминофталилгидразида (I) (конц-ия 10^{-3} *M*) под действием H_2O_2 или $K_3Fe(CN)_6$ (II) в щел. среде. Свечение начинается сразу после сливания р-ров. Максим. яркость свечения достигается тем позже, чем больше конц-ия H_2O_2 и чем ниже т-ра. Яркость свечения в максимуме имеет наибольшее значение при конц-ии H_2O_2, равной $3 \cdot 10^{-3}$ *M*, и увеличивается с ростом т-ры. II при конц-ии $8 \cdot 10^{-5}$ *M* вызывает слабое свечение. Одновременное добавление H_2O_2 и II приводит к появлению 2 пиков интенсивностей. Второй пик обусловлен присутствием H_2O_2. Добавление II после H_2O_2 дает 3 пика интенсивности. Ч. М.

32054. Электролюминесценция карбазола в переменных электрических полях; характеристика органической электрофотолюминесценции. Бернаноз, Марке (Électroluminescence du carbazol par les champs électriques alternatifs; caractérisation de l'électrophotoluminescence organique. Bernanose André, Marquet Gérard), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1954, **51**, № 5, 255—259 (франц.)

Исследована электролюминесценция карбазола на подложке из тонкой бумаги. Образцы подвергались предварительному освещению. Метод исследования описан ранее (РЖХим, 1955, 11103). Спектральное распределение не зависит от приложенного напряжения *V*. Спектр совпадает со спектром фотолюминесценции. Интенсивность электролюминесценции *B* подчиняется закону: $B = aV^2 \exp(-b/V)$ (*a* и *b* — константы, зависящие от образца). При повышении частоты переменного поля от 50 до 450 циклов интенсивность возрастает вдвое. Предварительное освещение вызывает явление электрофотолюминесценции, налагающейся на обычную электролюминесценцию: общее свечение слагается из *B* и $\alpha \exp(-\beta t)$ (*t* — время, α и β — константы для данного образца). Авторы связывают электрофотолюминесценцию с действием следов O_2. М. В.

32055. Фосфоры, состоящие из растворов красителей в желатине. II. Время жизни фосфоресценции. Иваки (色素ゼラチン燐光體の研究. 第2報. 燐光の壽命について. 岩城良次郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 8, 843—848 (япон.)

Длительность свечения желатиновых фосфоров, активированных красителями, может быть изучена в вос-

производимых условиях, если тщательно контролировать содержание воды в желатине и учитывать влияние предварительного возбуждения. Затухание фосфоресценции не подчиняется экспоненциальному закону на начальных стадиях, но близко к экспоненте в конце высвечивания. Автор считает, что фосфоресценция различных длин волн подчиняется экспоненциальному закону с различными константами затухания. С увеличением т-ры растет возможность осуществления коротковолновой полосы фосфоресценции с высокой энергией возбуждения, что ведет к изменению цвета фосфоресценции. Часть I см. РЖХим, 1956, 9422.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 19, 11196. Masaji Kubo

32056. Кинетика реакции окисления азота, вызываемой электронным ударом. Пшежецкий С. Я., Дмитриев М. Т., Докл. АН СССР, 1955, **103**, № 4, 647—650

В электронно-лучевой лампе изучалась р-ция окисления N_2, вызываемая действием электронов. Зависимость скорости р-ции от общего давления ($2 \cdot 10^{-3}$—$35 \cdot 10^{-3}$ *мм* рт. ст.) и состава газовой смеси ($N_2 + O_2$) выражается ур-нием второго порядка. При комнатной т-ре получена зависимость ионизации азота от энергии электронов E (16—400 *в*) при интенсивности электронного пучка I от 0 до 10 *ма*. В области I 0—1,5 *ма* скорость р-ции пропорциональна числу образовавшихся ионов азота. Р-ция начинается при $E > 16$ *в* (потенциал появления иона N_2^+) и резко возрастает при $E > 24$ *в* (потенциал появления иона N^+). Уменьшение давления после полного исчерпывания O_2 указывает на образование NO_2 (при $E > 24$ *в*). Рассмотрены возможные р-ции ионов N_2^+ и N^+ с O_2. Авторы считают, что возбуждение и ионизация O_2 при исследованных давлениях не имеет значения в процессе окисления N_2. Л. Б.

32057. Влияние растворенного кислорода на радиолиз воды под действием рентгеновских лучей. Долин П. И., Сб. работ по радиационной химии. М., Изд-во АН СССР, 1955, 7—23

Влияние O_2, растворенного в воде, на образование H_2 и H_2O_2 исследовано в интервале $2{,}3 \cdot 10^{-4}$—$3{,}09 \cdot 10^{-2}$ M O_2 под действием рентгеновских лучей с энергией 65 *кв*. Доза определялась по окислению ферросульфата ($G_{Fe^{3+}} = 20{,}5$). Газовыделение измерялось без вскрытия ячейки определением давления газа по прогибу мембраны, являющейся дном стеклянной ячейки. Анализ газа производился сжиганием гремучей смеси искрой, пропускаемой между электродами в ячейке. Начальный выход G_{H_2} изменяется от 0,26 до 0,35 молекул при изменении конц-ии O_2 от $2{,}3 \cdot 10^{-4}$ до $5{,}76 \cdot 10^{-3}$ M. Предельное давление H_2 в этом интервале возрастает от 138 до 370 *мм* рт. ст., а при дальнейшем росте конц-ии O_2 до $3{,}09 \cdot 10^{-2}$ M — падает до 111 *мм* рт. ст. Стационарная конц-ия H_2O_2 растет до $2 \cdot 10^{-3}$ M, но начиная с конц-ии $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ M O_2 остается постоянной. Начальный выход $G_{H_2O_2}$ в р-ре смеси O_2 и H_2 не зависит от отношения конц-ий O_2 и H_2 и равен 3,5. Начальный G_{H_2} повышается при подкислении воды H_2SO_4 до 10^{-1} н. и выше, а при подщелачивании KOH — начиная с 10^{-3} н. и выше. Наблюдавшийся избыток поглощения O_2 по сравнению с образующейся H_2O_2 объяснен окислением органич. примесей и возможным накоплением в р-ре радикалов HO_2. Полученные результаты при конц-ии O_2 до $1{,}88 \cdot 10^{-3}$ M укладываются в кинетич. ур-ния, выведенные на основании механизма радиолиза воды Аллена; при более высоких конц-иях O_2 механизм Аллена является недостаточным. Влияние H_2SO_4 на выход H_2 объяснен дополнительным подавлением обратных р-ций ионами SO_4^{2-}, а влияние KOH меньшей реакционной способностью диссоциированных на ионы радикалов HO_2 и OH в щел. среде. П. Д.

32058. О сопряженных радиационно-химических реакциях в водных растворах. Проскурнин М. А., Орехов В. Д., Барелко Е. В., Докл. АН СССР, 1955, **103**, № 4, 651—653

См. РЖХим, 1955, 9423. А. П.

32059. Разложение содержащих воздух водных растворов щавелевой кислоты под действием очень больших доз γ-лучей. Драганич (Décomposition d'acide oxalique en solution aqueuse aérée, sous l'influence de doses γ tres élevées. Draganic Ivan), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, 52, № 6, 511 (франц.)

На основании исследования разложения водн. р-ров $H_2C_2O_4$, содержащих воздух, под действием γ-излучения Co^{60} и излучения котла, автор считает, что эта система может применяться для химической дозиметрии излучения котла в интервале доз $1 \cdot 10^6$— $50 \cdot 10^6$ *рен*. Выход разложения равен $4{,}9 \mp 0{,}4$ (мощность дозы определена по ферросульфатному дозиметру со значением $GFe^{3+} = 15{,}6$). Л. Б.

32060. Кинетика реакции H_2O_2 с H_2 в водном растворе под действием рентгеновских лучей. Долин П. И., Сб. работ по радиационной химии, М., Изд-во АН СССР, 1955, 24—35

Изучалась кинетика р-ции разложения водн. р-ров H_2O_2 ($2{,}5 \cdot 10^{-4}$—$1{,}15$ M) под действием 65-*кв* рентгеновских лучей. При облучении через р-р непрерывно пропускался H_2, смесь H_2 с N_2 или воздух. В зависимости от конц-ии (c) H_2O_2 установлены 4 кинетич. области. В первой области ($0{,}05 \cdot 10^{-3}$—$0{,}5 \cdot 10^{-3}$ M) наблюдается линейная зависимость скорости разложения H_2O_2 (v) от $1/c$. Выход разложения достигает ~ 18 молекул на 100 *эв*, при $c \approx 0{,}12 \cdot 10^{-3}$ M. При уменьшении конц-ии H_2 в р-ре v падает. На основании предположения о цепном характере процесса разложения H_2O_2 в этой области выведено кинетич. ур-ние, совпадающее с ур-нием, предложенным ранее (Allen A. O. и др., J. Phys. Chem., 1952, 56, 575, 587). Установлена колич. связь констант этого ур-ния с константами кинетич. ур-ния образования H_2 при радиолизе воды, содержащей O_2. Во второй области ($0{,}5 \cdot 10^{-3}$—$2 \cdot 10^{-3}$ M) v не зависит от c. Выход разложения равен 4,26. В третьей области ($2 \cdot 10^{-3}$—$2 \cdot 10^{-2}$ M) v линейно возрастает с ростом c. В четвертой области ($2 \cdot 10^{-2}$—$1{,}15$ M) v линейно возрастает с ростом $\sqrt{c}$. Выход разложения достигает ~ 70 при $c = 1{,}15$ M. В этой области присутствие H_2 мало влияет на кинетику процесса разложения. Выведенные для третьей и четвертой областей кинетические ур-ния, основанные на предположении цепного механизма процесса разложения, совпадают с ур-нием Харта-Матезона (Hart E., Matheson M. S., Disc. Faraday Soc., 1952, 12, 169). При $c < 0{,}5 \cdot 10^{-3}$ M добавление H_2SO_4 в конц-ии $> 0{,}1$ н. или KOH в конц-ии $> 0{,}001$ н. уменьшает разложение H_2O_2. Л. Б.

32061. Взаимодействие β-частиц с органическими жидкостями в присутствии виниловых мономеров. Сейцер, Тобольский (The interaction of β-particles with organic liquids in the presence of vinyl monomers. Seitzer W. H., Tobolsky A. V.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 10, 2687—2692

Из полученных данных о скоростях полимеризации метилметакрилата (I) и стирола (II) в массе и в р-рах CCl_4, $CHCl_3$, C_2H_5Br, C_2H_5J, C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, циклогексана (III), ацетона (IV) и диоксана (V) под действием β-излучения рассчитан выход G радикалов на 100 *эв*; источник — тонкостенный стеклянный шарик с равновесной смесью Sr^{90} и Y^{90}, помещенный в центр реакционного сосуда. При расчетах принято, что величина G

для данного соединения не зависит от присутствия другого компонента. Получены следующие значения для G: I 3,14, II 0,220, CCl_4 10,2, $CHCl_3$ 6,49, $C_7H_5B_2$ 1,54, C_2H_5J 2,72, $C_6H_5CH_3$ 0,40, III 0,96, IV 2,38. Для C_6H_6 и V величина G зависит от примененного мономера: C_6H_6 в I 0,34, C_6H_6 в II 0,76. V в I 4,65, V в II 2,01. Отмечается, что скорость полимеризации при облучении тройной смеси I-CCl_4-C_6H_6 или II-CCl_4-C_6H_6 выше, чем при облучении соответствующих бинарных смесей (напр., I-CCl_4 или I-C_6H_6). А. П.

32062. **Передача энергии в жидких органических растворах путем соударений молекул, возбуждаемых излучением большой энергии и ультрафиолетовым светом.** Ферст, Кальман (Energy transfer by means of collision in liquid organic solutions under high energy and ultraviolet excitations. Furst Milton, Kallmann Hartmut), Phys. Rev., 1954, 94, № 3, 503—507 (англ.)

Изучена флуоресценция (Ф) под действием γ-лучей и УФ-света трехкомпонентных р-ров: ксилол (I) + нафталин (II) + антрацен (III), I + II + *n*-терфенил (IV), + II + 9,10-дифенилантрацен с целью выяснения механизма передачи первично поглощенной энергии от одного компонента р-ра к другому. При возрастании конц-ии II в I (до 200 *г/л*) Ф IV во втором р-ре (конц-ия IV 0,5 *г/л*) резко снижается, в то время как Ф III в первом р-ре (конц-ия III 0,3 *г/л*) остается практически постоянной (собственная Ф II очень мала). Авторы считают, что энергия, поглощенная первоначально I, передается II в результате столкновения возбужденных молекул I с молекулами II. Возбужденные молекулы II, сталкиваясь, в свою очередь, с молекулами третьего компонента (флуорента), передают последним свою энергию. Так как низший уровень электронного возбуждения у III значительно ниже, чем у II, то вероятность передачи энергии от II к III велика; в то же время соответствующие уровни у II и IV приблизительно одинаковы, т. е. переход энергии от II к IV маловероятен, что и обусловливает снижение интенсивности Ф IV с увеличением конц-ии II. В трехкомпонентных р-рах, освещаемых УФ-светом (λ = 3130 А), для которого I прозрачен, но который почти полностью поглощается II (доля света, поглощаемого флуорентами, мала ввиду их малой конц-ии), флуоресцируют главным образом молекулы флуорентов, т. е. и в данном случае энергия передается от II к флуоренту. В смесях циклогексан+ +I+IV Ф IV под действием γ-лучей возрастает с увеличением доли I в р-ре, в то время как Ф под действием УФ-света (λ = 2537 А), поглощаемого I и IV, но не поглощаемого циклогексаном, увеличивается с увеличением доли последнего в р-ре. Эта зависимость также объясняется передачей энергии от I к IV. Авторы считают, что передачи энергии за счет испускания квантов света молекулами р-рителя и последующего поглощения их молекулами флуорента в описанных р-рах не происходит. В. К.

32063. **Образование синей окраски в облученных пластических сцинтилляторах.** Паннелл, Маннинг (Procution of a blue color in irradiated pastic scintillators. Pannell J. H., Manning B.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 7, 1368—1369 (англ.)

β и γ-лучи окрашивают в синий цвет полистирол или поливинилтолуол, содержащие некоторые люминофоры: терфенил (I), дифенилстильбен (II), I + II, дифенилбутадиен, тетрафенилбутадиен (III) и тетрафенилэтилен. Кривая поглощения для полистирола с (I + III) имеет широкую полосу при 500 *мμ* и узкую полосу при 410 *мμ*. Скорость обесцвечивания полосы при 580 *мμ* в темноте при комнатной т-ре может быть представлена суммой двух экспонент с постоянными обесцвечивания 0,045 и 2,3 *часа*$^{-1}$. Нагревание облученных при —70° пластиков до комнатной т-ры сопровождается видимой фосфоресценцией и обесцвечиванием. Максимум излучения для указанного пластика лежит при 450 *мμ*, а спектральные характеристики излучения близки к таковым у флуоресценции, наблюдаемой при облучении β- или УФ-лучами. Диэлектрич. проницаемость возрастает при окрашивании и восстанавливается до исходной величины при обесцвечивании. Одна и та же окраска образуется в пластиках, содержащих различные в-ва, поэтому авторы предполагают, что она обусловлена F-центрами в аморфном окружении. А. Х.

32064. **Увеличение эффективности флуоресценции жидких сцинтиллирующих растворов.** Ферст, Кальман, Браун (Increasing fluorescence efficiency of liquid-scintillation solutions. Furst Milton, Kallmann Hartmut, Brown Felix H.), Nucleonics, 1955, 13, № 4, 58, 60 (англ.)

Флуоресценция р-ров 2,5-дифенилоксазола (I) в органич. производных бора (триметилборат, триамилборат, тригексилборат и т. д.) под действием γ-излучения может быть усилена введением в р-р третьего компонента — ксилола или нафталина. При введении H_2O (до 24%) в р-р I в *n*-диоксане, который сильно флуоресцирует под действием γ-лучей, флуоресценция резко снижается, однако добавка нафталина (до 100 *г/л*) вновь повышает флуоресценцию до интенсивности ≃85% от интенсивности флуоресценции р-ра I в *n*-диоксане. Авторы указывают на возможность использования подобных систем в качестве сцинтилляционных материалов, содержащих бор и воду. В. К.

32065. **Действие γ-излучения на жидкие диэлектрики.** Каллинен (Gamma radiation effects on liquid dielectrics. Callinan T. D.), Electr. Engng, 1955, 74, № 6, 510—515 (англ.)

Изучено действие γ-излучения Co^{60} на некоторые жидкие диэлектрики для конденсаторов: трансформаторное масло (I) (смесь предельных углеводородов, нафтенов со следами олефинов), касторовое (II) (главная составная часть тририцинолеин) и кремневое масло (III) (кремнийорганич. полимер), а также на 1,2,4-трихлорбензол (IV) и пентахлордифенил (V). Применялись дозы 2,5—81,4 *Мрен* на 4—8 *мл* жидкости. III превращается сначала в вязкое, а затем — в легко крошащееся в-во. IV и V выделяют HCl. I и II внешне не меняются. У всех в-в растет диэлектрич. постоянная, падает сопротивление и увеличивается кислотность. Степень устойчивости характеризуется величиной G_A, определяемой как число кислотных групп, образованных в 1 *см*³ при поглощении энергии в 100 *эв*. Для I, II, IV и V G_A равны соответственно 1,5; 0,3; 3,2 и 5,0. Добавки (3%) хинонов и дифенилпикрилгидразила (в виде некоторых технич. препаратов) увеличивают устойчивость IV на 21—122%. Е. К.

32066. **Сенсибилизация фотографического слоя красителями. Ее природа в свете новейших исследований.** Вольф (Die Sensibilisierung der photographischen Schicht durch Farbstoffe. Ihr Wesen im Licht der neueren Forschung. Wolff Hans), Fortschr. chem. Forsch., 1955, 3, № 3, 503—602 (нем.)

Обзор. Библ. 135 назв. Х. Б.

32067 К. **Фотохимия соединений уранила.** Рабинович (Photochemistry of uranyl compounds. Rabinowitch Eugene), U. S. Atomic Energy Comm. Rpts., 1954, ANL-5202, 98 (англ.)

32068 К. **Теория фотографических процессов.** Мис (The theory of the photographic process. Mees Charles Edward Kenneth. New York, London, Macmillan, 1954, x, 1133 p., ill., 7L, 10 s., 6d.) (англ.)

32069 К. **Радиолиз воды в присутствии H_2 и O_2 под действием излучения реактора, осколков деления**

и рентгеновского излучения. Долин П. И., Эршлер Б. В. (Докл., представл. СССР на Междунар. конференцию по мирному использов. атомной энергии). М., 1955, 31 стр., илл., беспл.

32070 Д. Фотохимические реакции некоторых комплексов металлов переменной валентности. Биком (The photochemical reactions of some transition metal complexes. Beacom Seward Elmer. Doct. diss., Univ. Connecticut, 1954), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 1, 31 (англ.)

См. также: Фотохимия 31782, 31990, 32347, 32353, 32411. Радиац. химия 31887, 31888, 32699—32701

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

32071. Алифатические соединения с длинной цепочкой. II. Характеристическая вязкость и трансляционная диффузия. Брини (Les composés aliphatiques à longue chaine. II. Viscosité intrinsèque et diffusion de translation. Brini Mathiede), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 3, 346—356 (франц.)

Исследована вязкость и трансляционная диффузия в р-рах ряда алифатич. соединений с длинными цепочками в CCl_4 и бензоле. Характеристич. вязкость $[\eta]$ в CCl_4 всегда больше, чем в бензоле, так как больше растворимость исследованных соединений в CCl_4. Наличие функциональных групп слабо влияет на $[\eta]$. В *н*-парафинах $[\eta]$ линейно растет с ростом числа атомов углерода в молекуле. В третичных спиртах типа $(C_{16}H_{33})_2\,COH - C_nH_{2n+1}$ $[\eta]$ с ростом n уменьшается, проходит через минимум при $n = 4$, а затем снова возрастает. Коэфф. диффузии Δ в третичных спиртах растет с ростом n. Для третичных спиртов при помощи законов Эйнштейна и Стокса из $[\eta]$ и Δ подсчитаны радиусы молекул R_η и R_Δ, сопоставленные с теоретич. значениями среднего квадратичного радиуса инерции разветвленной молекулы (ρ) в случае свободного вращения. Вычисления, проведенные для случаев $n = 0, 1, 2, 4, 7$ и 16, показывают, что R_η в CCl_4 и бензоле больше ρ примерно на 40%, причем R_η/ρ практически не зависит от n. R_Δ отличается от ρ значительно сильнее, чем R_η, причем в ряде случаев с изменением n R_η и R_Δ меняются в различных направлениях. Исследованы также рентгенограммы, ИК-спектры и растворимость некоторых из указанных соединений. Часть I см. РЖХим, 1956, 12765. О. П.

32072. Коэффициенты диффузии хлоридов щелочных металлов и нитратов калия и серебра в разбавленных водных растворах при 25°. Харнед (The diffusion coefficients of the alkali metal chlorides and potassium and silver nitrates in dilute aqueous solutions at 25°. Harned Herbert S.), Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 1954, **40**, № 7, 551—556 (англ.)

Произведен теоретич. анализ метода определения коэфф. диффузии (D) электролитов, основанного на кондуктометрич. измерениях конц-ии на разных уровнях столба р-ра через заданные промежутки времени (Harned H. S., Nuttall R. L., J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 736). Ур-ние для D включает «термодинамич. фактор», выражаемый через градиент хим. потенциала $\partial \ln y_\pm/\partial c$, где $y_\pm$ — средний коэфф. активности электролита, выражаемый через электролитич. подвижности обоих ионов, радиусы ионных атмосфер и кристаллографич. радиусы и учитывающий электрофоретич. эффект, обусловленный встречным движением молекул воды. Из опытных значений D путем графич. интегрирования вычислены $y_\pm$ для LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, KNO_3 и $AgNO_3$ при конц-иях 0,0005—0,01 *М*. Полученные данные хорошо согласуются с результатами по ЭДС цепей с жидкостным контактом (Shedlovsky T., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 3680). В. А.

32073. Температурные коэффициенты самодиффузии в растворе. Краусс, Спинкс (Temperature coefficients for self-diffusion in solution. Krauss C. J., Spinks J. W. T.), Canad. J. Chem., 1954, **32**, № 2, 71—78 (англ.)

Методом капиллярных ячеек с радиоактивным фосфором P^{32} определялись коэфф. самодиффузии (D) в водн. р-рах NaH_2PO_4 (**I**) в интервале конц-ий от 1 до 10^{-4} *М* при т-рах 15, 25, 35 и 45°. Измерения pH показали, что при конц-ии **I** $> 0{,}005\,M$ в диффузии принимает участие ион $H_2PO_4^-$, при **I** $< 0{,}005\,M$ — равной степени и $H_2PO_4^-$, и HPO_4^{2-}. Энергия активации самодиффузии (E_D) рассчитывалась по ф-ле: $E_D = -2{,}3R\,[d\lg D/d\,(1/T)]$, где R — отношение радиоактивности диффузионного образца к радиоактивности исходного образца. Установлено, что при падении конц-ии **I** с $0{,}9\,M$ до ∞ величина E_D уменьшается с 5,4 до 4,3 *ккал/моль*. Последнее значение близко величине $E_D = 4{,}4$ *ккал/моль* для HHO^{18}, что, по мнению авторов, связано с гидратацией ионов в водн. р-рах. В. С.

32074. Определение коэффициентов Сорэ для водных растворов $CuSO_4$ при помощи электротермодиффузионного метода. Барановский, Демиховнч (Wyznaczanie współczynników soreta wodnych roztworów $CuSO_4$ metodą elektrotermodyfuzyjną. Baranowski Bogdan, Demichowicz Jadwiga), Roczn. chem., 1955, **29**, № 2—3, 603—612 (польск.; рез. англ., русс.)

См. РЖХим, 1955, 42654.

32075. Измерение дисперсии скорости звука в жидкостях. Карстенсен (Measurement of dispersion of velocity of sound in liquids. Carstensen Edwin L.), J. Acoust. Soc. America, 1954, **26**, № 5, 858—861 (англ.)

Описан метод непосредственного измерения разности скоростей звука в двух жидкостях, пригодный для измерения дисперсии и изменения скорости звука в р-рах. Измерительный сосуд состоит из двух отделений, разделенных тонкой мембраной. В одно отделение наливается дистилл. вода (дисперсия отсутствует, скорость звука известна), во второе — испытуемая жидкость. В воду помещался ультразвуковой излучатель, в испытуемую жидкость — приемник. Излучатель и приемник перемещались в пределах объема кюветы, расстояние между ними оставалось постоянным. Электрич. часть состоит из импульсного генератора, колебания которого подаются одновременно на излучатель и смесительную лампу приемника. Регистрация сигнала производится с помощью осциллографа. Перемещая излучатель и приемник, добиваются поворота фазы на 360°. Разность скоростей определяется по ф-ле $C_x - C_w = C_w^2/(f\Delta z - C_w)$, где C_x и C_w — скорость звука соответственно в исследуемой жидкости и воде, f — частота и Δz — расстояние, на которое переместился приемник при повороте фазы на 360°. Точность измерения скорости $(4-5)\cdot 10^{-5}$. И. М.

32076. Рентгенографическое исследование некоторых растворов. Скрышевский А. Ф. В сб.: Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии. Киев, Изд-во ун-та, 1954, 27—28

На примере ряда р-ров показано, что методом фурье-

анализа можно определять кривые радиального распределения в р-рах произвольной конц-ии. Установлено, что в водн. р-рах KOH, NaOH, LiOH и LiCl расстояние между центрами иона и молекулы воды близко к сумме их радиусов. Приводятся численные значения координационных чисел ионов Li^+, Na^+, K^+, OH^- и Cl^- и расстояния между этими ионами и молекулами воды. Найдено, что в водн. р-ре H_2SO_4 ион SO_4^{2-} имеет форму тетраэдра с расстоянием S — O = 1,5 Å. В р-рах с составом, близким к стехиометрич., сохраняется ближний порядок в размещении частиц, соответствующий размещению их в твердых кристаллогидратах. Сделан вывод о возможности применения интегрального анализа кривых интенсивности для расшифровки рентгенограмм бинарных р-ров. А. С.

32077. О зависимости гидротропии от химического строения. Краснец, Княжко (Príspevok k závislosti hydrotropie od chemickej konštitúcie. Krasnec L., Kňažko L.), Chem. zvesti, 1954, **8**, № 4, 178—187 (словац.; рез. русс., нем.)

С целью проверки развитых представлений о механизме гидротропии (Г) (Krasnec L., Chem. zvesti, 1948, **2**, 142; 269; 1950, **4**, 132) описанным ранее способом (Krasnec L., Chem. zvesti, 1948, **2**, 105) измерена растворимость при 20° кофеина в 0,5 *M* водн. р-рах натриевых солей ряда карбоновых и сульфокислот, хлоргидратов некоторых аминокислот, а также комплексных Be-Na- и Be-Mg-салицилатов. Г сильнее выражена при наличии заместителей в бензольном и нафталиновом кольце и усиливается OH- и NH_2-группами, а в случае сульфокислот ароматич. группами. Г ослабляется в случае: 1) наличия в ароматич. кольце более двух заместителей; 2) отделения COOH-группы от ароматич. кольца метильной группой; 3) образования внутримолекулярных водородных связей между —OH и —COOH; 4) наличия группы $—HSO_3$. Авторы считают, что слабовыраженная Г салициловых комплексов может служить подтверждением наличия блокировки OH-группы ионом Be^{2+}. В. С.

32078. Роль гидратационной конфигурации в электронных процессах с участием ионов в водном растворе. Платцман, Франк (The role of the hydration configuration in electronic processes involving ions in aqueous solution. Platzman Robert, Franck James), Z. Phys., 1954, **138**, № 3-4, 411—431 (англ.)

Элементарная электростатич. модель поляризации электронных оболочек иона в среде полярного р-рителя недостаточна для создания теории, рассматривающей взаимодействие иона с дипольными молекулами на расстояниях, соизмеримых с радиусом самого иона. Главную роль при этом играет конфигурация гидратной оболочки иона, для изучения которой, помимо термодинамич. свойств (энтальпия, свободная энергия, энтропия), авторы используют и представления о механизме светопоглощения на примере анионов галоидов, OH^-, SH^-, CN^- и HSO^-_3. В развитие ранее предложенной полуколич. теории (Platzman R. Z., J. Phys. Chem., 1952, **56**, 841) изложены новые представления о влиянии конфигурации гидратных оболочек на спектры поглощения р-ров. Электронные переходы рассматриваются в связи с двойными столкновениями ионов и на основе дебаевской «диффузионной» теории выдвигается представление о потенциальных кривых неадиабатич. типа. Скорость хим. процессов в р-рах электролитов определяется величиной взаимодействия ионов на расстояниях, на которых закон Кулона уже неприменим. В. А.

32079. Сольватация ионов в растворах электролитов. III. Скачок потенциала на границе водный раствор — газовая фаза. Мищенко К. П., Квят Э. И., Ж. физ. химии, 1954, **28**, № 8, 1451—1457

В развитие работ (часть II, РЖХим, 1953, 1500) проведено определение скачка потенциала на границе водн. р-р — газовая фаза по ф-ле: $\varkappa = \pm (\Delta F^1 - \Delta F^2)/z\mathcal{F}$, где ΔF^2 и ΔF^1 — соответственно хим. и реальная свободная энергия сольватации ионов. На основании литературных данных рассчитана реальная свободная энергия сольватации анионов и катионов в водн. р-рах и использованы данные одного из авторов по хим. энергии сольватации ионов. Найдено, что скачок потенциала на границе водн. р-р — газовая фаза равен $-0{,}3 \pm 0{,}1$ *в*, что хорошо согласуется с данными Хаша (Hush N. S., Austral. J. Sci. Research., 1948, **1**, 480). И. Л.

32080. К вопросу о природе растворов. Лилич Л. С. Вестн. Ленингр. ун-та, 1955, № 8, 163—166

32081. Общее исследование протолитического равновесия. Часть I. Химическое равновесие в водном растворе одноосновной кислоты и однокислотного основания. Кехпаян (Studiul general al echilibrului protolitic. Nota I. Echilibrul chimic in soluţia apoasă a unui acid monobazic şi a unei baze monoacide. Kehiaian Henry V.), Studii şi cercetări chim., 1955, **3**, № 1-2, 113—134 (рум.; рез. франц., русс.)

Исследован частный случай: водн. р-р, содержащий одноосновную к-ту и однокислотное основание. Дано общее ур-ние, из которого легко выводятся хорошо известные частные приближенные ф-лы. Ф. М.

32082. Изомерия оксимочевины. IV. Кислотно-основные свойства изомеров. Кофод, Гуан Цзо-юэ (On the isomerism of hydroxyurea. IV. Acid-base properties of the isomers. Kofod Helmer, Huang Tso-Yueh), Acta chem. scand., 1954, **8**, № 3, 494—502 (англ.)

Кислотные и основные свойства высокоплавящегося (I) и низкоплавящегося (II) изомеров оксимочевины определялись путем потенциометрич. титрования р-ров I и II в воде, лед. CH_3COOH и в пиридиновых основаниях. Титрование I 0,5 н. HCl в воде указывает на отсутствие у I щел. свойств. При обратном титровании 0,5 н. NaOH р-р I в воде обнаруживает буферность при высоких pH, что указывает на его слабокислотные свойства. Из кривых титрования следует, что $K_I = 10^{-10,6}$, $K_{II} = 10^{-2,3}$. Для сравнения проведено аналогичное титрование мочевины (III) и метоксимочевины (IV). Кривая для III не отличается от кривой для чистой воды; для IV получается слабый буферный эффект при pH 10—11. Таким образом, кислотные и основные свойства I и II определяются гидроксиаминовой частью молекулы. Нормальная гидроксиаминовая структура I со свободной оксигруппой обусловливает слабые кислотные свойства I, аминная структура II объясняет его основные свойства. Титрование р-ра II в лед. CH_3COOH с помощью $HClO_4$ идет до конца, причем II ведет себя как однопротонное основание. На 1 *г* II идет 12,3 *мл* 0,1 н. $HClO_4$, откуда эквивалентный вес II составляет 81,3, тогда как теоретич. значение—76. Эквивалентный вес II увеличивается при стоянии, что указывает на разложение II. Титрование I в р-ре пиридиновых оснований с помощью метилата натрия не дает воспроизводимых результатов, но подтверждает кислотность I. Титрование IV в том же р-рителе дает воспроизводимые результаты, указывающие, что IV — слабая однопротонная к-та. Часть III см. РЖХим, 1955, 23148. А. Г.

32083. Основность воды в спиртовых растворах. Солоуэй Розен (Demonstration of the basicity of water in alcoholic solutions. Soloway

Saul, Rosen Perry), Science, 1955, **121**, № 3154, 832—834 (англ.)

В связи с противоречивостью данных об основности воды по отношению к спиртам (Hine J., Hine M., J. Amer. chem. Soc., 1952, **74**, 5267) проводилось исследование с применением термохромного индикатора (И) (РЖХим, 1955, 46103). Желтый р-р И (1,2 *г* безводн. $FeCl_3$ и 4 *г* пропилового эфира галловой к-ты в 100 *мл* лед. уксусной к-ты) сохраняет свою окраску при добавлении в р-р сильных к-т или к-т Льюиса, но приобретает синее окрашивание при добавлении оснований (аммиак, органич. амины с константой ионизации pK_e 3—12). Р-р И, введенный в кол-ве 3 капель (~0,15 *мл*) к 10 *мл* спирта, титруют водой до появления синего окрашивания. В ряду первичных, вторичных и третичных спиртов с ростом мол. веса основность уменьшается. Вышеуказанный И может служить для обнаружения воды в спирте. Ф. М.

32084. Спектрофотометрическое определение констант ионизации основных красителей. Вoиславский (The spectrophotometric determination of ionization constants of basic dyes. Woislawski Siegfried), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 21, 5201—5203 (англ.)

Ранее проведенные определения констант ионизации основных красителей титрованием в 50%-ном спирт. р-ре (Ray F. R., Jung M. L., Brit. J. Cancer, 1951, 5, 358) и в водн. р-ре (Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 1952, **79**, 390) дали различные значения констант. В настоящей работе спектрофотометрич. методом в буферных 50%-ных спирт. р-рах определены константы ионизации 14 основных красителей (нейль синий А, бисмарк коричневый Y, родамин В, акридиновый красный, хризоидин Y, нейтральный красный, пиронин-1, нейтральный фиолетовый, метиленовый зеленый, бриллиант крезил синий, толуидин синий О, тионин, сафранин метиленовый синий). За исключением акридинового красного, все красители являются слабыми основаниями. Для 8 красителей спектрофотометрич. метод дает более высокие значения констант ионизации. Полученные данные указывают не только на то, что константы ионизации изученных основных красителей зависят от метода их определения и свойств среды, но также на то, что в различных средах порядок величины основности различный. Я. В.

32085. Кислотная диссоциация гидратированных ионов скандия. II. Влияние температуры и ионной силы. Килпатрик, Покрас (The acid dissociation of the aquoscandium ions. II. Effect of temperature and of ionic strength. Kilpatrick Martin, Pokras Lewis), J. Electrochem. Soc., 1954, **101**, № 1, 39—43 (англ.)

Кислотность перхлората скандия в буферных р-рах $NaClO_4$ и $HClO_4$ определяется равновесиями $Sc_3 + H_2O \rightleftharpoons Sc_2 + H_3O^+$ (1) $Sc_2 \rightleftarrows Sc_{2,4}$ (2), где $Sc_2 = [Sc(H_2O)_5OH]^{2+}$, $Sc_3 = [Sc(H_2O)_6]^{3+}$, $Sc_{2,4} = [Sc(H_2O)_5OH]_2^{4+}$. Суммарное ур-ние равновесия: $2Sc_3 + 2H_2O \rightleftharpoons Sc_{2,4} + 2H_3O^+$ (3), отсюда следует, что $K_0 = C_H^2 C_{2,4}/C_3^2 = K_1^2 K_d$, ($K_1$, K_d, K_0 — константы равновесия для ур-ний (1), (2) и (3), C_H, $C_{2,4}$, C_3 — равновесные конц-ии H_3O^+, $Sc_{2,4}$ и Sc_3). Значения констант определены в интервале т-р 10—40°. По эксперим. данным для буферной системы при 25° и ионной силе $NaClO_4$ $\mu = 1{,}00$. K_0 и K_1 можно определить из ур-ния: $C_H(C_n + C_H)/[C(1-n) - C_H] = K_1 + 2[C(1-n) - C_H]K_0/C_H$ (n — гидроксильное число; $n \equiv (3-a) + (C_{NaOH} - C_{HClO_4})/C$, где a — отношение числа ионов UO_4^{-} и атомов Sc в исходном твердом гидрате перхлората скандия, C, C_{HClO_4}, C_{NaOH} — стехиометрич. молярные конц-ии соли скандия, $HClO_4$ и NaOH, соответственно. Подставляя полученные значения K_1 и K_0 в ур-ние $C_H^3 + C_H^2(C_n + K_1 - 2K_0) + C_H[C(1-n)(4K_0 - K_1)] - 2K_0[C(1-n)]^2 = 0$, можно вычислить C_H. Для $n < 0{,}5$ вычисленные и эксперим. значения C_H близки между собой, но при более высоких n, при которых эти значения расходятся, можно предположить дальнейшую полимеризацию по ур-ниям: $Sc_{2,4} + H_2O \rightleftharpoons Sc_{2,3} + H_3O^+$; $2Sc_{2,3} \rightleftharpoons Sc_{4,6}$ или $Sc_{2,3} + Sc_2 \rightleftharpoons Sc_{3,5}$. Значения $-\lg C_H$ в функции n для $C = 1 \cdot 10^{-2}$ и $1{,}25 \cdot 10^{-3}$ *M* при 10 и 40° и $\mu = 1{,}0$, а также для $C = 5{,}016$—$1{,}25 \cdot 10^{-3}$ *M* при 25° и $\mu = 0{,}500$—$0{,}010$ найдены экспериментально. Рассчитаны соответствующие значения термодинамич. величин ΔF, ΔH, ΔS, ΔC_p, которые можно считать правильными лишь по знаку и по порядку величины. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1953, 8246. А. Г.

32086. Диссоциация 2,2,2-тринитроэтанола в водном растворе. Рейнхарт, Мейтнер, Ван-Дола (The dissociation of 2,2,2-trinitroethanol in aqueous solution. Reinhart Joan, Meitner John G., Van Dolah Robert W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 2, 496—498 (англ.)

Диссоциация 2,2,2-тринитроэтанола (I) в водн. р-рах происходит по ур-нию $C(NO_2)_3CH_2OH \rightleftarrows C(NO_2)_3^- + H^+ + CH_2O$ (1). Спектрофотометрически, вследствие разного поглощения нитрофоrмиат-ионами и недиссоциированным I в ближней УФ-области, найдено, что константа равновесия *K* р-ции (1) равна $3{,}1 \cdot 10^{-6}$. При добавлении к р-ру больших кол-в CH_2O поглощение уменьшается в соответствии с этим значением *K*, однако измерение pH дает для *K* значительно меньшее значение. А. Р.

32087. Состояние боратов в водных растворах (по данным электропроводности и криоскопии). Кешан А. Д., Вимба С. Г., Шварц Е. М., Изв. АН Латв. ССР, 1955, № 7, 127—134 (рез. лат.)

Изучено поведение различных боратов в водн. р-ре и в 2—3%-ном р-ре борной к-ты на основании молярной электропроводности и данных криоскопии. Установлено, что в водн. р-ре при конц-ии 0,04—0,01 *M* тетрабораты K и Na распадаются на моноборат и борную к-ту, подвижность аниона 39,2 обр. омов. Для высших боратов (пентаборатов) при разведении р-ра анионы $B_5O_8^-$ из-за гидролиза переходят в BO_2^- (для щел. металлов) или в свободную H_3BO_3 (для аммония). С другой стороны, в р-рах борной к-ты низшие борат-анионы (BO_2^-) переходят в высшие ($B_5O_8^-$). Следовательно, при умеренных конц-иях в р-рах боратов существует несколько борат-анионов. Ф. М.

32088. Ионные равновесия в растворах. Часть IV. Пропионат свинца в водном растворе. Часть V. Лактат и монохлорацетат свинца в водном растворе. Моханти, Адития (Ionic equilibria in solution. Part IV. Lead propionate in aqueous solution. Part V. Lead lactate and monochloroacetate in aqueous solution. Mohanty Radha Charan, Aditya S.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 4, 234—240, 249—251 (англ.)

Часть IV. Путем измерения растворимости $Pb(JO_3)_2$ в 0,01—0,2 *M* р-рах пропионата Na (I) и э. д. с. цепи: Hg, Pb_x,Hg_y | $Pb(NO_3)_2$ | солевой мостик | I, $Pb(NO_3)_2$ | × × Pb_x,Hg_y, Hg констатирована неполнота обеих ступеней диссоциации I. Среднее значение первой константы диссоциации $K_1 = 3{,}1 \cdot 10^{-2}$, второй $K_2 = 2{,}2 \cdot 10^{-3}$ при 35°.

Часть V. По растворимости $Pb(JO_3)_2$ в 0,01—0,2 *M* р-рах лактата и хлорацетата Na вычислены константы

первой (K_1) и второй (K_2) ступеней диссоциации Pb-солей. Для лактата Pb $K_1 = 4 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 4 \cdot 10^{-3}$. Для хлорацетата Pb $K_1 = 7{,}3 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 3 \cdot 10^{-2}$ при 35°. Часть III см. РЖХим, 1956, 28591. В. А.

32089. **Растворимость стандартных твердых веществ в фторзамещенных органических растворителях. Мак-Лафлин, Скотт** (Solubilities of standard solid solutes in fluorochemicals. McLaughlin Edward P., Scott Robert L.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 21, 5276—5279 (англ.)

Растворимость J_2, SnJ_4 и фенантрена в перфторамине $[(C_4F_9)_3N]$ и перфторэфире $[C_8F_{16}O]$ при 25,0, 35,0 и 45,0° исследовалась в сосуде спец. конструкции во избежание ошибок при отборе проб. С помощью ур-ния для регулярных р-ров неполярных неэлектролитов определялось значение «параметра растворимости» δ_1 для р-рителя. Найденные таким путем значения δ_1 для $(C_4F_9)_3N$ и $C_8F_{16}O$ в случае, когда растворенным в-вом был иод или иодное олово, колеблются в пределах 5,6—5,7, что соответствует расчетным данным на основе теплот испарения. Однако в случае фенантрена δ_1 для обоих р-рителей оказалось равным только 4,8. Пониженное значение «параметра растворимости» по сравнению с рассчитанными из термодинамич. данных наблюдается и в других системах, образованных фторзамещенными органич. соединениями с различными углеводородами. Ф. П.

32090. **Изучение полиэлектролитов. VII. Трагант. Басу, Сиркар** (Studies on polyelectrolytes. VII. Gum tragacanth. Basu Sadhan, Sircar Anil K.), J. Colloid Sci., 1955, **10**, № 3, 263—265 (англ.)

Ранее сообщалось (часть VI, РЖХим, 1956, 12597), что свободные к-ты и Na-соли некоторых природных камедей обладают свойствами полиэлектролитов. Исследован трагант (Т) с эквивалентным весом 550, мол. весом свободной к-ты и Na-соли 80 000—100 000; в среднем на молекулу приходится около 180 диссоциирующих групп. Приведенная вязкость р-ров свободной к-ты Т $\eta_{уд}/c$ убывает с ростом конц-ии c к-ты, а в присутствии HCl имеет максимум, смещающийся в сторону больших c при возрастании содержания HCl до некоторого предела, после которого график ($\eta_{уд}/c$, c) становится линейным. Это служит указанием на полиэлектролитный характер Т и на линейность строения молекулы. Зависимость ($\eta_{уд}/c$, c) для чистой Na-соли Т нелинейна, причем $\eta_{уд}/c$ увеличивается с ростом c. При добавлении NaCl график приближается к линейности. Значения $\eta_{уд}/c$ лежат при этом ниже, чем для чистой соли Т, но при всех c — выше, чем для свободной к-ты. Это указывает на усложнение структуры Т при образовании соли. pH р-ров соли Т увеличивается с разведением вследствие гидролиза, сопровождающегося также упрощением структуры молекул. В. А.

32091. **Новый метод определения активностей бинарных растворов летучих жидкостей. Хансен, Миллер** (A new method for determination of activities of binary solutions of volatile liquids. Hansen Robert S., Miller Frederick A.), J. Phys. Chem., 1954, **58**, № 3, 193—196 (англ.)

Описан новый метод определения активностей (А) обоих компонентов в бинарной смеси летучих жидкостей. Опыты проводились на приборе оригинальной конструкции. Пар (П) из парообразователя, емк. 1 *л* поступает через прерывисто работающий спускной клапан (СК) в резервуар, емк. в 20 *л*, в котором измеряется общее давление П. Затем определяется состав П после конденсации его в сосуде, охлаждаемом жидким азотом. Существенной деталью прибора является СК, позволяющий быстро отбирать порцию равновесного П. Предложенным методом определялись А обоих компонентов при 25° в системах вода — этанол и вода — пропанол-1. Ошибка в определении А составляет ~ 1%. Сравнение полученных данных с наиболее надежными литературными значениями А в исследованных системах показывает, что данный метод по точности сравним с методом насыщения газа, но позволяет проводить измерения в 8 раз быстрее. В. С.

32092. **Гидролиз мыл: лаураты щелочных металлов. Лоран, Буайе** (Hydrolyse des savons: les laurates de la famille des alcalins. Laurent P. A., Boyer A. J.), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 3, 334—338 (франц.)

Изучен гидролиз (Г) чистых лауратов при 25 и 50°. Определена степень Г и pH р-ров в функции lg 1/*c*, где *c* — конц-ия лаурата. Г Rb и Cs при 25° в 100 раз, а при 50° в 300 раз выше, чем для Na и K. При 50° для солей в большом интервале конц-ий *c* степень Г лауратов Rb и Cs не зависит от *c*; *c* свободной лауриновой к-ты никогда не достигает насыщения. Т. К.

32093. **Устойчивость ацетил-β-метилхолиноидида (бетахолил) и сукцинилхолиниодида (целокурин) в растворе. Таммелин, Ларссон** (The stability of acetyl-β-methyl-choline iodide (betacholyl) and succinylcholine iodide (celocurin) in solution. Tammelin Lars-Erik, Larsson Lennart), Svensk farmac. tidskr., 1955, **59**, № 9, 229—232 (англ.)

Продолжены работы по выяснению условий гидролиза эфиров холина, являющихся полностью диссоциированными солями четвертичных оснований аммония. Бетахолил (I) и целокурин (II) обнаруживаются в р-ре в виде ионов четвертичного аммония (III) и иода. Гидролиз III, который в данном случае является эфиром, сопровождается увеличением pH и изменением его фармацевтич. свойств и происходит по схеме $[R' - CO - OR''] + H_2O \rightarrow R' - COOH + [HOR'']^+$. Гидролиз как холиновых, так и неионогенных эфиров определяют по конц-ии остающегося при различных pH эфира. Приведен график зависимости p*K* от pH; минимум гидролиза I и II обнаружен соответственно при pH 4,2 и 3,6; при этом при 75° разложение 10% I происходит за 270 час., II — за 1000 час. Используя данные, полученные ранее (РЖХим, 1954, 13174) и применяя ур-ние Аррениуса, получают значения времени гидролиза 10% эфира при 25 и 100°, равные 2 годам и 30 час. для I и 2 годам и 100 час. для II. Торможение окисления иона иода достигается добавлением глюкозы без нарушения фармацевтич. свойств медикамента. Стабильный р-р холинэфириодида для фармацевтич. и клинич. потребления получают добавлением к эфиру 5%-ного р-ра глюкозы при pH, соответствующем минимуму гидролиза в присутствии данной к-ты. Р-ры I и II устойчивы по отношению к солнечному свету (в запаянных ампулах в течение трех недель р-ры не изменяются) и к воздуху (пробулькивание в течение 5 час.); р-ры II после 8-месячного хранения не обнаруж. изменения фармацевтич. свойств. Ф. М.

32094. **Криоскопические измерения в растворах водных сульфатов лития, натрия и калия. Инделли** (Misure crioscopiche sulle soluzioni acquose dei solfati di litio, sodio e potassio. Indelli Antonio), Ricerca scient., 1953, **23**, № 12, 2258—2266 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

При помощи прецизионного аппарата для дифференциальной криоскопии проведены криоскопич. измерения в р-рах сульфатов Li, Na и K. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными. Н. Ф.

32095. **О вязкости растворов бикарбоната магния. Хоригути** (On the viscosity of magnesium bicarbonate solution. Horiguchi Yoshika-

z u), 東北大學理科報告, Тохоку дайгаку рика хококу, Sci. Repts Tohoku Univ, 1953, ser 1, **37**, № 1, 76—79 (англ.)

Измерены при 25° и в интервале конц-ии C от 0,0252 до 0,5575 M вязкость и электропроводность р-ров бикарбоната магния (I), приготовленных карбонизацией окиси магния, с целью исследования присутствия коллоидных частиц карбоната магния (Terada K., Bull. Inst. Phys. Chem. Research, Tokyo, 1928, 7, 452) в пересыщ. р-рах I. Если представление о существовании вышеуказанных частиц в пересыщ. р-ре правильно, то при их образовании должен наблюдаться перегиб кривой зависимости $\lg\eta$ (η — вязкость) от C. Однако эта зависимость соответственно выражению $\eta = A\epsilon^{BC}$, где A и B — константы, линейна. Обозначая через η_0 вязкость р-ров воды, насыщ. двуокисью углерода, получают зависимость $\lg\eta/\eta_0$ от C также в виде прямой: $\lg\eta/\eta_0 = KC$ (K — константа). Дано эмпирич. ур-ние, связывающее $\lg\eta/\eta_0$ с плотностью р-ров I. Ф. М.

32096. Давления пара и плотности растворов мононитрата гликоля в ацетоне при 20°. Т у и с т, Б о н (The vapour pressures and densities of solutions of glycol mononitrate in acetone at 20°C. T w i s t D. R., B a u g h a n E. C.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 1, 15—19 (англ.)

При 20° определены плотности и давления пара р-ров мононитрата гликоля (II) в ацетоне (I) во всем интервале конц-ий. Отсюда найдены коэфф. активности γ_I. В ур-нии $\lg\gamma_I = -\alpha N_{II}^2$ (N — молярная доля соответствующего компонента), среднее эксперим. значение $\alpha = 0{,}245 \pm 0{,}006$. Авторы указывают, что, определяя опытным путем константу E в ур-нии $\alpha = E(q-r)^2$ (r — число нитрогрупп, q — константа) и вычисляя q при $r = 1$ и $\alpha = 0{,}245$, можно приближенно рассчитать α для различных аналогов нитроцеллюлозы. Л. Б.

32097 К. Растворители и связанные с ними вещества. Справочное руководство с таблицами растворимости. М а р с д е н (Solvents and allied substances. Manual, with solubility chart. M a r s d e n C y r i l (Compiler). London, Cleaver-Hume P., Houston, New York, Elsevier P., 1954, xii, 429 p., ill, 70 sh.) (англ.)

См. также: Растворимость 31950, 31952, 31954, 31957, 31959, 31962, 31963. Диффузия 31864. Структура р-ров 31711. Твердые р-ры 31684, 31961, Расплавы 31942. Др. вопр. 31927, 31990

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

32098. К теории проводимости электролитов. II. У в е - Б е р г (Sur la théorie de la conductivité électrolytique. II. O w e B e r g T. G.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1954, **51**, № 4, 161—164 (франц.)

Рассматривается один из двух механизмов, суперпозицией которых ранее качественно передана электролитич. проводимость водных р-ров к-т (Сообщение I, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1952, **50**, 247—260). Этот механизм связан с переносом заряда и с процессами, происходящими на электродах. Перенос в-ва на большие расстояния не происходит ни в процессе проводимости, ни в процессе электролиза р-ра и состоит исключительно в смещении протонов вдоль водородных связей или поляризованных атомов H: поляризованный водород притягивается электроном катода и образовавшийся атом адсорбируется на поверхности металла; возникший ион OH^- притягивает протон соседней молекулы воды вдоль водородной связи и процесс этот последовательными этапами передается (под влиянием поля) к аноду. Следовательно, ионы здесь существуют только в момент переноса заряда (в промежуточных состояниях); до и после этого имеются только атомы, молекулы и нейтральные радикалы. Е. З.

32099. Электропроводность, числа переноса и коэффициенты активности хлоридов некоторых редкоземельных элементов в водных растворах. Д а й (Conductances, transference numbers, and activity coefficients of some rare earth chlorides in aqueous solution. D y e J a m e s L.), Iowa State Coll. J. Sci., 1954, **28**, № 3, 303—304 (англ.)

Изучены водн. р-ры хлоридов Nd, Dy, Ho, Er, Tu и Yb при конц-иях до 0,1 н. Развита новая математич. обработка электрофоретич. части теории Онзагера для электропроводности (Э). Отмечается согласие опытных данных для Э с новым вариантом теории Онзагера до конц-ии 0,008 н. и для чисел переноса вплоть до конц-ий 0,1 н. Опытные значения коэфф. активности, которые определялись путем измерения э. д. с. цепей с переносом, в интервале исследованных конц-ий (0,1—0,002 н.) согласуются с теорией Дебая и Гюккеля с точностью до $\pm 0{,}2\%$. Из анализа величин a^0 (наименьшее расстояние сближения ионов) сделано заключение о наличии одного прочного гидратационного слоя молекул воды у ионов редкоземельных элементов. Н. Х.

32100. Электропроводность водного раствора мышьяковистого ангидрида. Т р и в е д и, П а т а н и (Conductivity of aqueous arsenious oxide solution. T r i v e d i A. K. M., P a t a n i M. J.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (B — C), **14**, № 8, B415—B417 (англ.)

Электропроводность (Э) водн. р-ров As_2O_3 (0,0418—0,5618 н.), измеренная при помощи платинированных Pt-электродов, непрерывно возрастает с течением времени. Показано, что это обусловлено окислением мышьяковистой к-ты (I) в мышьяковую (II) растворенным O_2, которое катализируется Pt-чернью. В присутствии Au, Ag и гладкой Pt окисление не наблюдается в течение 15 дней. Кинетика окисления I исследована при конц-иях I 0,0418 и 0,5618 н. Кол-во возникающей II пропорционально времени; скорость окисления не зависит от начальной конц-ии I. С. Ж.

32101. Температурный коэффициент потенциала серебряного электрода в растворах, не содержащих вначале ионов серебра. Х а л и ф а, И с с а (The temperature coefficient of the silver electrode potential in solutions initially free from the metal ions. K h a l i f a H., I s s a I. M.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 6, 383—386 (англ.)

В продолжение работы авторов (РЖХим, 1955, 23348) при т-рах 15—55° измерен потенциал E Ag-электрода, погруженного в универсальную буферную смесь, при различных pH. При экстраполяции кривых (E, pH) к pH 0 получены значения E_0', на 0,7 *в* более отрицательные, чем термодинамич. значения E_0' для системы Ag/Ag_2O. Температурный коэфф. E_0' непостоянен по знаку и величине и чрезмерно высок, что указывает на неустойчивость изучаемой системы. А. Г.

32102. Новое выражение для pH. М у р т и (An alternative convention for pH. M u r t y K. S.), Current Sci., 1955, **24**, № 5, 163 (англ.)

Для характеристики конц-ии ионов H^+ в р-рах предлагается вместо $pH = -\lg[H^+]$ использовать величину $L_H = 14 + \lg[H^+]$. С. Ж.

32103. Влияние радиоактивности на измерение pH стеклянным электродом. Карсон, Майкелсон (The effect of radioactivity on the pH response of glass electrodes. Carson W. N., Jr, Michelson C. E.), U. S. Atomic Energy Comm. Repts, 1953, HW-26763, Jan., 12 p. (англ.)

Исследовано поведение 8 сортов стеклянных электродов (СЭ) в р-рах с уд. активностью 0,13 *µ кюри/мл* (Pu^{239}) при pH ~ 5 и 2,4 *мкюри/мл* (P^{32} при pH ~ - 10), а также в 2 р-рах (pH ~ —0,5 и 1,5), содержащих продукты деления с уд. активностью соответственно 0,26 *мкюри/мл* (γ) и 0,26 *мкюри/мл* (β), 26 *мкюри/мл* (γ) и 52 *мкюри/мл* (β). Применялось также облучение СЭ в нерадиоактивных р-рах с pH ~ 10 потоком γ-излучения с мощностью дозы $6\cdot10^{4}$—$3\cdot10^{5}$ *рентген/час* у поверхности СЭ. Продолжительность опытов — 108—500 час. Показано, что радиоактивность не оказывает заметного влияния на измерение pH СЭ. А. В.

32104. Поверхностные свойства золотого и платинового электродов. Бхаттачария, Джха (Surface characteristics of gold and platinum electrodes. Bhattacharya Amal K., Jha J. B.), J. Scient. and Industr. Res., 1955 (B — C) **14**, № 6, B307—308 (англ.)

В р-рах с pH 3,98 и 7 э. д. с. цепи из насыщ. к. э. и водородного электрода с платинированной Pt или Au практически совпадает с вычисленным значением. Au- и Pt-электроды, покрытые Au, дают нерегулярные значения э. д. с., которые значительно ниже вычисленных. Предполагается, что это явление обусловлено поляризацией электродов и низкой адсорбируемостью ионов водорода на поверхности Au. С. Ж.

32105. Определение электрокинетического потенциала металла путем измерения тока течения. Херд, Хаккерман (Electrokinetic potentials of bulk metals by streaming current measurements. Hurd Ray M., Hackerman Norman), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 10, 594—597 (англ.)

Рассмотрен вопрос о возможности определения ζ-потенциала металлов путем измерения потенциалов течения и описан метод (основанный на предложенном ранее принципе (Eversole W., Boardman W., J. Phys. Chem., 1942, 46, 914)), позволяющий вычислять ζ-потенциал металлов по токам течения. Металлич. капилляр (К) с сопротивлением R_I 10^6—10^7 *ом*, наполненный р-ром, с помощью ртутных или хорошо проводящих жидкостных контактов шунтируют внешним сопротивлением (ВС) с $R_{II} = 10^4$ *ом*, причем К соединен с жидкостным контактом посредством металлич. электродов *A* и *B*, а ВС — посредством электродов *C* и *D*. Показано, что $I_2/I_2 = [(k_C + k_D)/a_{CD}]/[(k_A + k_B)/a_{AB} + R_{II}]$ (1), где I_1 и I_2 — токи проходящие соответственно по К и ВС, k — коэфф. пропорциональности, a_{AB} — общая поверхность электродов *A* и *B*, a_{CD} — то же для электродов *C* и *D*. Если $R_{II} \ll (k_A + k_B)/a_{AB}$, то в ур-нии (1) R_{II} можно пренебречь, так что изменения R_{II} не влияют на I_1; если $R_{II} \gg (k_A + k_B)/a_{AB}$, то ур-ние (1) переходит в $I_1/I_2 = (k_C + k_D)/a_{CD}R_{II} = (k'/R_{II})$, так что небольшие изменения R_{II} влияют на величину I_1. В опытах с капиллярами из Au, Pt и Ag, заполненных дистилл. водой, при R_{II} 10^4—10^6 *ом* I_1 не зависит от R_{II}, но при $R_{II} > 10^6$ *ом* уменьшается с ростом R_{II}, доходя асимптотически до 0. ζ-потенциал вычисляют по ур-нию: $\zeta = (4\eta/D)(l/r^2)(I_1/\Delta P)$, где l и r — длина и радиус капилляра, ΔP — разность давлений на концах капилляра. Зависимость I_1 от ΔP прямолинейна. А. Г.

32106. Электрохимические предпосылки эффективности ионофореза ионов салициловой кислоты. Кассовицова (Elektrochemické předpoklady proúčinnost salicylové iontoforesy. Kassowitzova Marie), Fysiatr. věst., 1955, 33, № 4, 146—149 (чеш.; рез. русс., англ.)

Ионофорез салицилат-ионов в нейтр. и щел. р-рах салицилата Na (I) (1/1667 и 1/500 н.) протекает медленно; выход достигает 10—20%. В р-рах салициловой к-ты (II) той же конц-ии салицилат-ион перемещается в несколько раз быстрее; при конц-ии II 1/500 н. выход достигает 98%. Подкисление р-ра I при помощи H_2SO_4 или HCl влияет почти одинаково, увеличивая выход соответственно в 2,5 и 3 раза. Разб. р-ры I и II, для которых степень диссоциации приближается к степени диссоциации сильных электролитов, ведут себя при ионофорезе так же, как и р-ры сильных электролитов. С. Ж.

32107. Применение полярографии к изучению кинетики реакций. Ханс (Polarographische Reaktionskinetik. Hans Willi), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 7—8, 623—636 (нем.); дискусс. 636—637 (нем., англ.)

Обзорный доклад на 54 общем собрании Бунзеновского физ.-хим. об-ва. В дискуссии участвовали Брдичка (Brdička R.), А. Н. Фрумкин и Бокрис (Bockris J. O'M.). С. Ж.

32108. К теории полярографических кривых. VI. Полярографические токи, обусловленные кинетикой реакции. Сообщение 3. Химические реакции регенерации деполяризатора, следующие за электродным процессом. Хенке, Ханс (Zur Theorie der polarographischen Kurve. VI. Reaktionskinetisch bedingte polarographische Stromstärke. 3. Mitteilung: Dem Elektrodenprozeß nachgelagerte chemische Reaktionen unter Rückbildung des Depolarisators. Henke Karl-Heinz, Hans Willi), Z. Elektrochem. 1955, 59, № 7—8, 676—680 (нем.)

Выведены точные ур-ния для мгновенного и усредненного за время жизни капли токов, величина которых определяется скоростью хим. р-ции продукта электродного процесса с не реагирующим на электроде при данных потенциалах в-вом, приводящей к регенерации деполяризатора (каталитические токи). При выводе ур-ний учтены диффузия, обусловленная ростом капли, конвекция и хим. р-ция; полученные ур-ния удовлетворительно совпадают с выведенными ранее (РЖХим, 1953, 8270; 1955, 3496). Эксперим. проверка методом измерения поляризационных кривых и кривых зависимости кинетич. тока (i_k) от времени t (РЖХим, 1956, 9475) для случая восстановления Fe^{3+} в присутствии H_2O_2 подтверждает правильность выведенных ур-ний. Сравнение кривых (i_k, t), измеренных в р-рах, содержащих и не содержащих H_2O_2, показывает, что в начальный период роста капли величина тока определяется преимущественно диффузией Fe^{3+}; в дальнейшем возрастает роль хим. р-ции $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+}$. Поэтому определение константы скорости этой р-ции следует производить при возможно более высоких знач. t. Сообщение 2 см. РЖХим, 1955, 16036. С. Ж.

32109. Электрокристаллизация металлов. Фишер (Elektrokristallisation von Metallen. Fischer Hellmuth), Elektrochem., 1955, 59, № 7—8, 612—621; дискусс. 622 (нем.)

Доклад на 54 общем собрании Бунзеновского физ.-хим. об-ва. Различные типы электролитич. осадков (ЭО) (от изолированных кристаллов (ИК) до неориентированных дисперсионных осадков (НДО)) рассматриваются в связи с перенапряжением разряда ионов различных металлов. Описываются закономерности образования и распространения слоев роста как основной

формы роста кристаллов и особенности этого процесса для различных типов ЭО. Время роста слоя для ИК может почти в 10^4 раз превышать то же время для НДО. Рассматривается неполная активность электродной поверхности при электрокристаллизации (Э) металлов и степень ее изменения у различных типов ЭО. Для ИК доля активной поверхности составляет 10^{-2}—10^{-3}, а для НДО может достигать 2/3. Обсуждаются теории Э Леблана, Кольшюттера, Брандеса, Эрдей-Груца и Фольмера. На основании применимости теории кристаллизации Косселя и Странского к процессу Э, а также работ Геришера высказывается мнение, что кристаллизация металла на катоде происходит из адсорбированных атомов независимо от процесса проникновения ионов металла через двойной электрич. слой и акта их разряда. С точки зрения существования адсорбированных атомов на поверхности катода до вступления их в кристаллич. решетку рассматриваются механизм Э на активных и неактивных гранях кристалла и причины, вызывающие поляризацию электрода. С этой же точки зрения объясняются некоторые аномалии при Э сплавов, в частности образование интерметаллич. соединений и смешанных кристаллов, характерных при обычной кристаллизации лишь для высоких т-р. Обсуждается также роль структуры ионов «нормальных» и «переходных» металлов для процесса Э. В дискуссии участвовали Брюннер (Brünner H.), Дрекслер (Drechsler M.), Ланге (Lange E.). З. С.

32110. Осциллографическое исследование необратимого выделения ионов цинка на капельном ртутном электроде. Гейровский (Oszillographische Untersuchung der irreversiblen Abscheidung von Zinkionen an Quecksilberkapillarelektroden. Heyrovský Jaroslav), Z. Elektrochem., 1955, 59, № 7-8, 802—806 (нем.)

Приведено краткое описание осциллографич. метода с применением переменного тока (Hevrovsky J., Forejt J., Z. phys. Chem., 1943, 193, 77). Во всех р-рах, за исключением конц. р-ров иодидов, восстановление Zn^{2+} протекает необратимо. В конц. р-рах деформирующихся анионов (Cl^-, Br^-, CNS^-) и при повышении т-ры потенциалы E зубцов на осциллографич. кривых (dE/dt, E), соответствующих восстановлению Zn^{2+} и растворению амальгамы Zn, сближаются. При добавлении J^- на катодной ветви при более положительном E (близком к E анодного зубца) появляется еще один зубец, соответствующий обратимому восстановлению Zn^{2+}. При увеличении конц-ии KJ от 0,8 до 2,0 M площадь этого зубца возрастает за счет второго, причем сумма площадей обоих зубцов остается неизменной. При повышении т-ры рост площади первого зубца ускоряется настолько, что в р-ре 0,5 н. KJ при 90° наблюдается только первый зубец, тогда как при комнатной т-ре имеется только второй зубец. Большой температурный коэфф. указывает на кинетич. характер процесса, соответствующего первому зубцу. Этот вывод подтверждается и другими данными (влияние частоты переменного тока и добавок желатины). E анодного зубца практически не зависит от конц-ии и состава р-ра, от частоты и добавок желатины. Судя по характеру зависимости площади первого зубца от конц-ии KJ, ему соответствует обратимый электродный процесс $ZnJ_2 + 2e \rightarrow Zn + 2J^-$, скорость которого определяется р-цией образования ZnJ_2 из ионов Zn^{2+} и J^-. Высказаны предположения о природе процесса, соответствующего второму (необратимому) катодному зубцу (РЖХим, 1956, 12522); по мнению автора, в этом случае механизмы катодного и анодного процессов различны. С. Ж.

32111. Развитие учения об электролизе в очень концентрированных растворах. Пример электрополировки. Бруйе (Contribution à l'étude de l'électrolyse en solution très concentrée. Exemple du polissade électrolytique. Brouillet Philippe), Metaux (Corros.-inds.), 1955, 30, № 356, 141—154; № 357, 192—219; № 358, 243—257; Ann. Univ. Paris, 1955, 25, № 3, 447—448 (франц.)

Изложение содержания диссертации автора (РЖХим, 1954, 44463, 49558, 49559, 49560; 1955, 3515, 7229). При электрополировке Al в р-рах, содержащих ClO_4^-, анодный выход по току составляет $\sim 230\%$ (при расчете на образование ионов Al^{3+}) и не зависит от приложенного к ячейке напряжения, состава электролита и степени чистоты Al. Хим. растворения Al в этих р-рах без тока не происходит. Высказывается предположение, что Al растворяется частично в виде ионов Al^+; при этом в р-ре должны появиться ионы Cl^-, образующиеся по р-ции $ClO_4^- + 8H^+ + 4Al^+ \rightarrow Cl^- + 4Al^{3+} + 4H_2O$. Появление в р-ре ионов Cl^- подтверждено аналитически, причем кол-во ионов Cl^- соответствует 85%-ному растворению Al в виде Al^+. Развитая теория рекомендуется для подбора оптимального состава электролита, а также условий электрополировки больших поверхностей, полируемых обычно неравномерно. З. С.

32112. О механизме электровосстановления анионов на ртутном электроде. Флоринанович Г. М., Фрумкин А. Н., Ж. физ. химии, 1955, 29, № 10, 1827—1846

Для выяснения механизма электровосстановления анионов (А) измерялись кривые зависимости силы тока (I) от потенциала (φ) на капельном Hg-электроде в р-рах, содержащих $S_2O_8^{2-}$ (I), $PtCl_4^{2-}$ (II), $PtCl_6^{2-}$ (III), $IrCl_6^{2-}$ (IV), $RhCl_6^{3-}$ (V), $Fe(CN)_6^{3-}$ (VI), MnO_4^- (VII) и HgJ_4^{2-} (VIII). Все исследованные А начинают восстанавливаться при φ, лежащих положительнее точки нулевого заряда Hg (φ°). При достаточно малых конц-иях c постороннего электролита при φ, близких к φ°, на кривых (I, φ) для I — VI наблюдается спад I от значения предельного диффузионного тока I_d. Для I — V дальнейший сдвиг φ в отрицательную область приводит к росту I до I_d. В случае VII и VIII минимумы на кривых (I, φ) отсутствуют. Величины миним. токов ($I_{мин}$) возрастают с увеличением конц-ии и зарядности катионов постороннего электролита, достигая значения I_d при некоторой предельной c (для I 0,1 M K^+, 10^{-3} M Ba^{2+}, $2 \cdot 10^{-5}$ M La^{3+}, 10^{-4} M Th^{4+}, $5 \cdot 10^{-5}$ M $[(C_4H_9)_4N]^+$) (Фрумкин А. Н., Флоринанович Г. М., Докл. АН СССР, 1951, 80, 907). Измерения на вращающемся амальгамированном Cu-электроде, проведенные для I и VI, также показали наличие минимумов I на кривых (I, φ). Показано, что скорость вращения электрода не влияет на $I_{мин}$, следовательно $I_{мин}$ не являются диффузионными токами. Указывается, что ожидаемое при восстановлении А увеличение I_d и тока миграции за счет увеличения c, связанное с объемным градиентом потенциала, несравнимо меньше разности между опытными I_d и $I_{мин}$, что для I доказывается расчетом по ур-нию, выведенному для случая, когда величины зарядов восстанавливающихся и образующихся А одинаковы. Авторы объясняют природу $I_{мин}$ на основе предположения о замедленном восстановлении А и существовании равновесия между А в двойном слое и в объеме р-ра, для чего сопоставляют эксперим. кривые (I, φ) с рассчитанными по ур-ниям теории замедленного разряда (ТЗР). Для I имеет место хорошее совпадение с теорией, если принять, что в р-ции участвуют 2 электрона; рассчитанное значение коэфф. $\alpha = 0,28$. Влияние посторонних многозарядных

катионов на $I_{мин}$ также хорошо объясняется ТЗР. Восстановление остальных исследованных А ТЗР объясняет лишь качественно. Высказаны предположения о причинах отклонения от теории для **II**, **III** и **VI**. Указывается, что особенности процесса восстановления А могут быть связаны и с туннельным переходом электронов. Г. Ф.

32113. К полярографии формальдегида. Ландквист (On the polarography of formaldehyde. Landqvist Nils), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 6, 867—892 (англ.)

Дано строгое математич. решение задачи о предельном токе ($i_{пр}$) восстановления формальдегида (**I**) на капельном Hg-катоде из нейтр. щел. р-ров. Учтены нелинейность градиента конц-ии, изменение градиента конц-ии за время жизни капли. При решении использован предложенный ранее метод (Мейман Н., Ж. физ. химии, 1948, **22**, 1454; РЖХим, 1953, 8270; 1954, 14311). Показано, что точное решение совпадает с упрощенными решениями для частного случая высоких скоростей дегидратации метиленгликоля (**II**). Описан метод одновременного определения константы равновесия (K) и константы скорости дегидратации **II** (k_2) из полярографич. данных по зависимости $i_{пр}$ от периода капания (t_1). Так как при восстановлении **I** по р-ции $HCHO + 2H_2O + 2e = CH_3OH + 2OH^-$ возникают ионы OH^-, а скорость р-ции $HO-CH_2-OH \rightarrow HCHO + H_2O$ зависит от pH, то в небуферных или слабобуферных р-рах $i_{пр}$ не пропорционален конц-ии **I**. Дано приближенное решение задачи для этого случая. Измерены $i_{пр}$ в зависимости от pH 6,86—12,7), конц-ии буфера, конц-ии **I** и t_1. Эксперим. данные подтверждают выводы теории. В буферных р-рах подщелачивание р-ра в результате восстановления **I** не оказывает влияния. В небуферных и слабобуферных р-рах график $\bar{i}$ [$\bar{i}$, $k(\bar{i}/c)^2$] (c — конц-ия **I**, k — постоянная) в соответствии с теорией прямолинеен. Так как при возрастании тока в этом случае увеличивается pH, то полярографич. волны **I** несколько искажены. При 20° $K < 3\cdot10^{-4}$ (более точное значение K из полярографич. данных получить не удается). K определена также спектрофотометрически (при 50° $K = 0{,}96\cdot10^{-3}$). Спектрофотометрич. данные указывают на отсутствие заметной полимеризации **II** при 50°. Экстраполяцией получено значение $K \sim 10^{-4}$ при 20°, которое использовано для вычисления k_2 при 20°: в 0,005 M KH_2PO_4 + 0,005 M Na_2HPO_4 (pH 6,86) $k_2 \sim 1{,}9\cdot10^{-2}$; в 0,0025 M KH_2PO_4 + 0,0025 M Na_2HPO_4 (pH 6,86) $k_2 \sim 1{,}7\cdot10^{-2}$; в 0,01 M Na_2CO_3 при pH 9,54; 10,44 и 10,88 k_2 равно, соответственно 0,3; 1,8 и 2,8. С. Ж.

32114. Электролитическое получение бензальдегида (часть 1). Влияние наложения переменного тока. Като, Сакума, Аракава (ベンズアルデヒドの電解製造. 第1報. 交流重量の効果. 加藤二郎, 佐久間正敏, 荒川武), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Elektrochem. Soc. Japan, 1955, **23**, № 7, 345—348 (япон.; рез. англ.)

Изучалось электрохим. окисление толуола при одновременном наложении переменного (50 *гц*) и постоянного тока при 50—60°. Анодное и катодное пространства разделялись фарфоровой диафрагмой; применялись Pb-электроды. Электролит — 55% H_2SO_4; анолит содержал дополнительно $MnSO_4$ и K_2CrO_4; р-р перемешивался. Выход по току (ВТ) бензальдегида (**I**) зависит от величин плотностей постоянного ($I_{П}$) и переменного токов ($I_{\sim}$) и от соотношения $I_{П}:I_{\sim}$. Наилучшие ВТ для **I** составляли 70—80% и наблюдались при соотношении $I_{\sim}:I_{П} = 1:8$ и при $I_{П} = 0{,}5$—1 *а/дм²* (на аноде). Н. Х.

32115. Напряжение разложения некоторых соединений свинца, растворенных в расплавленном едком натре. Делимарский Ю. К., Туров П. П., Гитман Е. Б., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 11, 1170—1173

Измерены напряжения разложения (НР) систем $PbSO_4$— NaOH и PbO_2— NaOH, а также чистого NaOH и системы PbO — NaOH на Fe- и Ni-электродах при 450—500°. При изучении систем, содержащих Pb, обнаружены два НР: 0,48—0,50 и 0,85—0,90 *в*; предположено, что первое НР соответствует разряду ионов Pb, второе — разряду анионных комплексов Pb. А. М.

32116. Исследование механизма электролитического получения боридов тугоплавких металлов. Меерсон Г. А., Смирнов М. П., Химия редких элементов, 1955, вып. 2, 130—147

Исследован механизм электролитич. получения TiB_2 из боратно-фторидного расплава (**I**). При изучении растворимости TiO_2 в расплавленной смеси с постоянным молекулярным соотношением $CaO : B_2O_3 : CaF_2 = 1:2:1$ был установлен эвтектич. характер этой системы с эвтектикой при 8,5% TiO_2, плавящейся при 925°. Расплавленные B_2O_3 и смесь B_2O_3 +5% TiO_2 при 600° не электропроводны. При 1100° уд. сопротивление смеси $2B_2O_3$+ CaO равно 0,94 *ом мм*, смеси ($2B_2O_3$+ CaO +$^1/_2$ TiO_2) 0,26 *ом мм*, смеси ($2B_2O_3$+ CaO + CaF_2+$^1/_2$ TiO_2) 0,11 *ом мм*. Высказаны предположения о возможных р-циях электролитич. диссоциации в этих расплавах. На основании кривых (I, V) найдены напряжения разложения (НР) смеси **I** (1,72 *в*, графитовые электроды), **I** + 15% TiO_2 (1,62 *в*, Pt-электроды). Из термодинамич. данных рассчитаны НР компонентов расплава, которые возрастают в последовательности $TiO_2 \rightarrow B_2O_3 \rightarrow CaO \rightarrow CaF_2$. Показано, что при электролизе смеси **I** + TiO_2 единственным катодным продуктом является TiB_2, а на аноде выделяется O_2. По мнению авторов, наличие на кривых (I, V) только одного скачка (в случае расплавов, содержащих TiO_2 и B_2O_3) указывает на то, что катодный процесс сводится к одновременному разряду ионов Ti^{4+} и B^{3+} с образованием TiB_2. Н. М.

32117. К вопросу о пассивности хрома. Хейман, Рёзенер (Zur Frage der Passivität beim Chrom. Heumann Theo, Rösener Wolfgang), Z. Elektrochem., 1955, **59**, № 7—8, 722—739 (нем.)

Для выяснения механизма анодного р-рения пассивного Cr измерялись кривые анодной поляризации Cr в р-рах, содержащих K_2CrO_4 (**I**) и H_2CrO_4 при pH 0—9. Кривые ($\lg i_A$, φ) для р-ров **I** сдвигаются в положительную сторону с ростом pH и т-ры и прямолинейны при $5 < pH < 7$ и $pH < 2$; по мнению авторов, эти кривые могут быть выражены ур-нием теории замедленного разряда: $i_A = Ac^m \exp(-U/RT) \exp[\alpha nF(\varphi)/RT]$ (1), где A — постоянная, c — конц-ия ионов OH^-, U — энергия активации процесса растворения Cr, n — число электронов и m — число ионов OH^-, участвующих в р-ции. Найденные из наклона кривых ($\lg i_A$, φ) по ур-нию (1) значения αn при 20° равны 1,69 и 1,29 соответственно в кислых и нейтр. р-рах; считая наиболее вероятным значение $\alpha = 0{,}5$, авторы находят $n \approx 3$. Из наклона прямых (φ, pH) при i_A = const с помощью ур-ния (1) как для кислых, так и для нейтр. р-ров найдено значение $m = 2$. Авторы предполагают, что в пассивном состоянии Cr покрыт слоем CrO (OH) и растворение протекает по схеме: $CrO(OH) + 2OH^- \rightarrow H_2CrO_4 + H^+ + 3e$. Для расчета толщины d пассивирующего слоя сняты анодные кривые заряжения; d составляет 1—2 одноатомных слоя (при допущении, что истинная поверхность втрое больше видимой). Значения U, вычисленные из данных

для 20 и 35°, составляют 30,9 *ккал/моль* для кислых и 31,6 *ккал/моль* для нейтр. р-ров. В отличие от р-ров **I** в р-рах 0,1 н. KCl и 0,1 н. K_2SO_4 с различными pH Cr пассивируется только по достижении определенного значения i_A, которое растет с уменьшением pH и мало зависит от природы аниона, однако резко уменьшается при наличии в р-ре даже незначительного кол-ва H_2CrO_4. Авторы считают, что для пассивации Cr необходим переход его в трехвалентное состояние, что возможно либо за счет окислителей, либо с помощью анодной поляризации. Указывается, что полученные ранее (Masing G., Röth G., Werkstoffe und Korrosion, 1952, **3**, 176) данные по анодному растворению Mo в кислых электролитах свидетельствуют о сходстве механизмов растворения Mo и Cr. Г. Ф.

32118. О кинетике анодной пассивации железа. II. Растворы, содержащие щавелевую кислоту и щавелевокислый натрий. Ф е л и у, С е р р а. III и IV. Растворы, содержащие уксусную кислоту и ацетат натрия, и растворы, содержащие сульфат- и хлор-ионы. С е р р а, Ф е л и у (Sorbe la cinetica de la pasivacion anodica del hierro II. Soluciones conteniendo ácido oxálico u oxalato sódico. F e l i u S e b a s t i á n, S e r r a M a n u e l. III y IV. Soluciones conteniendo ácido acético o acetato sódico y soluciones conteniendo iones sulfato y cloruro. S e r r a M a n u e l, F e l i u S e b a s t i á n), An. Real soc. española fis. y quim., 1955, **B51**, № 6, 395—400, 401—408 (исп.; рез. франц.)

Сообщение II. Исследована кинетика анодной пассивации Fe в р-рах 0,25 и 0,5 *M* $H_2C_2O_4$, 0,25 *M* $Na_2C_2O_4$, 0,25 *M* $H_2C_2O_4$ + 0,5 н. H_2SO_4, 0,25 *M* $H_2C_2O_4$ + 0,5 н. Na_2SO_4 и 0,19 *M* $Na_2C_2O_4$ + 0,5 н. Na_2SO_4 при 25° и плотностях тока (i) от 2 до 1000 *ма/см²*. Для р-ров, содержащих только $H_2C_2O_4$ или $Na_2C_2O_4$, $i \cdot t = \text{const}$ в широком интервале i (t — время, необходимое для пассивации). В р-рах, содержащих также H_2SO_4 или Na_2SO_4, при $i < 250$ *ма/см²* в некотором интервале i t практически не зависит от i. При $i > 250$—300 *ма/см²* соблюдается соотношение $i \cdot \sqrt{t} = \text{const}$. В. Щ.

Сообщения III и *IV*. Исследована кинетика анодной пассивации (П) Fe в р-рах 2—4 н. CH_3COOH, 0,5—4н. CH_3COONa и в этих р-рах с добавками H_2SO_4 и Na_2SO_4, а также влияние Cl^- на анодную П Fe в р-рах 1 н. H_2SO_4 + (0,004—1н.) HCl и 1 н. Na_2SO_4 + + (0,004—0,02 н.) NaCl. Установлено наличие крит. плотности тока (i_k), ниже которой П Fe не наступает; i_k зависит от состава р-ра и pH. В значительном интервале i соблюдается соотношение $i \cdot \sqrt{t} = \text{const}$ (t — время, необходимое для П). С понижением pH $i \cdot \sqrt{t}$ сильно возрастает. При конц-иях ионов Cl^-, не превышающих 0,02 н., кинетика процесса не меняется, при бо́льших конц-иях Cl^- i_k и t возрастают. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 18889. В. Щ.

32119. Термическая обработка двуокиси марганца. Часть I. Изменение потенциала двуокиси марганца в зависимости от температуры. Часть II. Уменьшение потенциала двуокиси марганца при термической обработке и его причины. К о д з а в а, С а с а к и (二酸化マンガンの加熱變化に關する研究. 第1報. 加熱二酸化マンガンの pH と極電位について.第2報.加熱二酸化マンガンの極電位低下の原因. 小澤昭彌. 佐々木熊三). 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1954, **22**, № 11 569—573 (япон.; рез. англ.)

Часть I. γ- и β-MnO_2 (**I**), предварительно нагретые до 150, 250, 360, 420, 470 и 530°, взбалтывались с 0,5 н. NH_4Cl, после чего определялись потенциал **I** (E) и pH р-ра. В случае нагрева **I** ниже 250° не найдено закономерной зависимости между E, pH и т-рой предварительного нагрева. Для более высоких т-р установлено, что с ростом т-ры pH растет почти линейно, а E почти линейно падает; независимо от рода исследуемой **I** E линейно изменяется с pH в соответствии с ур-нием: $E = E_0 - 0{,}059$ pH. Значение E_0 также падает с ростом т-ры нагрева.

Часть II. С целью выяснения причины падения E с ростом т-ры термич. обработки **I** определялось изменение содержания активного кислорода (АК), значение изокислотной точки и E в случае предварительного нагрева природного пиролюзита до 150—600°. Выяснилось, что содержание АК является наибольшим в случае нагрева до 250°, а при более высоких т-рах (250—475°) постепенно падает на 1—4%. Это небольшое снижение содержания АК объясняется его улетучиванием из граничных слоев частиц MnO_2. С другой стороны, значение pH в изокислотной точке в случае нагрева при 250° оказалось наименьшим; при повышении т-ры нагрева значение pH постепенно растет. Это соответствует изменению содержания АК, так как увеличение кол-ва низших окислов на поверхности MnO_2 придает ей более осно́вные свойства. Изменение E всегда следует за изменениями содержания АК. Если MnO_2, предварительно нагретую до 450°, нагреть повторно до 250°, содержание АК и E растут. Величина E зависит в основном от степени окисления поверхности MnO_2. В. Л.

32120. Образование иона Mn^{2+} при разряде двуокисно-марганцевого электрода. К р е й ц б е р г, А л л е н с о н, В о с б е р г (Formation of manganese (II) ion in the discharge of the manganese dioxide electrode. C h r e i t z b e r g A. M., Jr, A l l e n s o n D. R., V o s b u r g h W. C.), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 10, 557—561 (англ.)

В продолжение работы одного из авторов (РЖХим, 1955, 48581) с целью выяснения механизма катодного восстановления MnO_2 изучалось образование иона Mn^{2+} при разряде в р-ре NH_4Cl электрода, приготовленного электроосаждением MnO_2 на графитовом стержне. Во время первой трети разряда в р-р переходит очень малое кол-во Mn в виде Mn^{2+}. При дальнейшем продолжении разряда кол-во перешедшего в р-р Mn^{2+} возрастает. При прочих равных условиях при разряде с перерывами и с увеличением конц-ии NH_4Cl (1—4 н.) кол-во Mn^{2+} в р-ре возрастает, а при увеличении плотности тока и pH — падает. Полученные результаты согласуются с предположением, что катодное восстановление MnO_2 происходит на внешней поверхности MnO_2 и первичным продуктом р-ции является низший окисел (например, MnO(OH)), который, реагируя с электролитом, образует Mn^{2+}. П. Л.

32121. Венгерско-чехословацкая полярографическая конференция. Г е й р о в с к и й (Hungarian-Czechoslovak polarographic conference. H e y r o v s k y J.), Nature, 1955, **176**, № 4488, 865—866 (англ.)

32122. 1-я венгерско-чехословацкая полярографическая конференция. П о л и н с к и й (I. Magyar-csehszlovák polarográfiai konferencia veszprémben. P o l i n s z k y K á r o l y), Akad. értesitö, 1955, **62**, № 513, 327—329 (венг.)

32123. Полярографическое изучение редкоземельных элементов. П у р у ш о т т а м, Р а о (The rare earths a polarographic study. P u r u s h o t t a m A., R a o B h. S. V. R a g h a v a), Analyt. chim. acta, 1955, **12**, № 6, 589—599 (англ.; рез. нем., франц.)

Показано, что восстановление хлоридов La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy и Y на капельном Hg-катоде на фоне 0,1 н. LiCl в присутствии 0,01% желатины протекает в две стадии: $M^{3+} + e \rightleftharpoons M^{2+}$; $M^{2+} + 2e \rightleftharpoons M$ (Заринский В. А., Ж. физ. химии, 1950, **24**, 632) (при восстановлении Sc наблюдается одна волна) Определены $E_{1/2}$ соответствующих волн. С уменьшением pH $E_{1/2}$ становятся более отрицательными, но не зависят от

конц-ии катионов (c) в пределах 1—3 *ммоль/л.* i_d не зависит от pH. Для первой волны i_d пропорционален c; для второй волны в случае Sm, Gd, Dy и Y наблюдаются отклонения от линейной зависимости между i_d и c (с ростом c i_d растет слишком медленно). Для La, Nd и Pr высота второй волны вдвое больше, чем первой в указанном интервале c. Для первой волны коэфф. наклона кривой $\{E, \lg[i/(i_d - i)]\}$ равен 47—50 *мв*, что связано, по мнению авторов, с необратимостью процесса. Аномальный характер зависимости i_d от c для второй волны в случае некоторых катионов авторы объясняют протеканием р-ции $M^{2+} + H_2O \rightarrow M^{3+} + OH^- + {}^1/_2 H_2$ с последующим образованием малорастворимых гидратов окисей. В. З.

32124. Взаимодействие аминокислот с сероуглеродом. III. Полярографическое изучение дитиокарбаминокарбоновых кислот. Заградник (Reakce aminokyselin se sirouhlíkem. III. Polarografická studie dalších dithiokarbaminokarbonových kyselin. Zahradník Rudolf), Chem. listy, 1955, 49, № 7, 1002—1011 (чеш.)

Полярографич. изучены р-ции образования дитиокарбаминокарбоновых к-т (ДТК) из CS_2 (избыток) и аминокислот (глицин, аланин, серин (I), фенилаланин (II), тирозин, гистидин, триптофан, треонин, метионин, валин, норлейцин (III), лейцин (IV), изолейцин, глутаминовая к-та (V), аспарагиновая к-та (VI), лизин, аргинин) в водн. (40°) и водно-ацетоновых (1 : 1) р-рах (23°). Все эти р-ции при pH от 3,7 до 12 описываются мономолекулярным ур-нием, константы скорости k которого линейно зависят от pH. Значение k для водн. р-ров изменяется от 0,0096 до 0,0185 мин.$^{-1}$, для водно-ацетоновых р-ров k составляет 0,074—0,230 мин.$^{-1}$. В щел. среде (pH~12) для ДТК характерна одна анодная волна, которая при уменьшении pH снижается и становится более сложной. Одновременно наблюдается смещение $E_{1/2}$ в положительную сторону. В щел. среде (pH 11) высота волны пропорциональна конц-ии I от $4 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ *M*. Изменение ионной силы р-ра от 0,05 до 0,6 почти не влияет на $E_{1/2}$ и на высоту волны. Присутствие некоторых органич. в-в (50%) в $1 \cdot 10^{-3}$*M* р-рах аминокислот (на фоне 0,05 *M* NaOH) приводит к снижению волны на 10—32% (ацетон < метилэтилкетон < метиловый спирт < глицерин < этиловый < пропиловый < изопропиловый спирты). Высота волны в случае V при pH 11 пропорциональна т-ре в интервале т-р 20—70°, для I, II, III, IV и V характерна нелинейная зависимость между высотой волны и т-рой (температурные коэфф. 1,4—3,8%). Полярографич. метод может быть использован для открытия аминокислот. Сообщение II, РЖХим, 1956, 13287. В. С.

32125. Полярографическое поведение системы азобензол — гидразобензол. Вавзонек, Фредриксон (The polarographic behavior of the azobenzene-hydrazobenzene system. Wawzonek S., Fredrickson J. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 15, 3985—3988 (англ.)

Изучалось полярографич. поведение *транс*-азобензола (I), *цис*-азобензола (II) и гидразобензола (III) в различных буферных р-рах (pH 2,0—11,1) в 30%-ном метаноле. II медленно изомеризуется в I даже в темноте. Во всем интервале pH $dE_{1/2}/d\,\text{pH} = -0{,}059$ *в*. Изменение ионной силы р-ра почти не влияет на восстановление. Наклоны волн I равны соответственно 0,033; 0,027 и 0,033 *в*. $E_{1/2}$ II несколько более положительны, чем $E_{1/2}$ I. При pH 2—6 $E_{1/2}$ окисления III лежат между $E_{1/2}$ I и II. Следовательно, при этих pH система I—III на капельном Hg-катоде обратима. При более высоких pH $E_{1/2}$ окисления III смещается в положительную сторону на ~80 *мв*; замена аниона Cl^- на NO_3^- несколько уменьшает величину этого сдвига; наклон волны равен 0,081 *в*. Вторая волна I—II и катодная волна III отвечают при pH 2 дальнейшему восстановлению до анилина. При pH 3 картина осложняется появлением адсорбционной волны, высота которой пропорциональна высоте столба Hg и уменьшается в присутствии желатины. С. Ж.

32126. Полярографическое поведение эквимолярной смеси азоксибензола и гидразобензола. Вавзонек, Фредриксон (The polarographic behavior of an equimolar mixture of azoxybenzene and hydrazobenzene. Wawzonek S., Fredrickson J. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 15, 3988—3990 (англ.)

Изучалось полярографич. поведение эквимолярной смеси азоксибензол (I)—гидразобензол (II), а также I в отдельности в различных буферных р-рах (pH 2,0—11,1) в 50%-ном изопропиловом спирте и 30%-ном метаноле. Сравнение этих данных с полученными ранее для II и *цис*-азобензола (см. пред. реф.) показывает, что полярограммы этих соединений отличаются друг от друга при всех pH. $i_{пр}$ первой волны I очень мало изменяется в присутствии II; это указывает на отсутствие взаимодействия между I и II и показывает, что *цис*-азобензол является определенным соединением, а не двойным соединением I и II. Эти данные находятся в согласии с результатами, полученными другими методами. Под действием света I медленно перегруппировывается в 2-оксиазобензол (III), причем $E_{1/2}$ смещается в положительную сторону. При освещении солнечным светом кол-во возникающего III достаточно, чтобы дать свою волну; это соединение было также выделено. При pH 2—7,5 для I $dE_{1/2}/d$ pH = $= -0{,}081$ *в*. При более высоких pH $E_{1/2}$ медленно сдвигается в отрицательную сторону с увеличением pH. Высота второй волны I при pH 2 вдвое меньше высоты первой волны. Она приписывается восстановлению I до анилина. С. Ж.

32127. Полярографическое поведение α,α′-дипиридила. Сильвестрони (Comportamento polarografico dell' α α′ dipiridile. Silvestroni Paolo), Ricerca scient., 1954, 24, № 8, 1695—1702 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

В небуферном р-ре K_2SO_4 α,α′-дипиридил (I) дает на полярограммах при —1,40 *в* (насыщ. к. э.) резкий подъем тока; при —1,57 *в* ток падает почти до нуля. При более отрицательных E появляется волна обычного вида с $E_{1/2} = -1{,}8$ *в* и $I = (i_d/m^{2/3}t^{1/6}c) = 2{,}5$ *μа/ммоль*. При добавлении в р-р желатины (II) ток после максимума не падает до нуля, а растет с увеличением конц-ии II; при этом i_d последующей волны соответственно уменьшается. При достижении конц-ии II ~0,03% на полярограммах I остается лишь одна волна с $E_{1/2} = -1{,}48$ *в*, высота которой равна высоте волны в отсутствие II. i_d этой волны пропорционален $\sqrt{h}$. В присутствии II i_d пропорционален конц-ии I (c_1) до $c_1 = 4{,}5$ *мМ*, в отсутствие II i_d изменяется нелинейно с изменением c_1. В 0,1 н. NaOH I дает лишь одну волну с $E_{1/2} = -1{,}80$ *в* и $I = 2{,}6$; добавление II не влияет на эту волну; i_d линейно зависит от $\sqrt{h}$. В 0,1 н. HCl на полярограммах I имеются две волны с $E'_{1/2} = -0{,}86$ и $E''_{1/2} = -0{,}95$ *в*; в 1 н. HCl эти волны сливаются вместе. В буферных

р-рах в средней области pH I дает две близко расположенные волны и маленькую адсорбционную предволну, исчезающую при добавлении II; на основные волны добавление II не влияет. При pH $< 3{,}5$ наблюдается лишь одна волна суммарной высоты, при pH $> 9{,}5$ вторая волна исчезает. i_d 1-й волны пропорционален c_I вплоть до 4 *мМ*, i_d второй волны пропорционален c_I до 0,5 *мМ*, при $c_I \leqslant 3$ *мМ* — остается постоянным и при $c_I > 3$ *мМ* волна исчезает. Для обеих волн $(dE_{1/2}/d\mathrm{pH}) \approx -59$ *мв*. Появление максимума в небуферных нейтр. р-рах и сдвиг волны в отрицательную сторону объяснены тем, что начинающееся при —1,4 *в* восстановление (*В*) I вызывает резкое увеличение pH р-ра на поверхности электрода (что доказано прямыми опытами с добавлением фенолфталеина); этот щел. слой стабилизуется сильно адсорбирующимся (на что указывает подавление кислородного максимума в процессе кулонометрич. электролиза I) щел. продуктом В I. Увеличение pH у электрода препятствует дальнейшему В I при этих потенциалах, что вызывает спад тока и сдвигает волну к отрицательным *E*, характерным для волны в щел. р-рах. Волны в небуферных р-рах и 1-я волна в буферных соответствуют (по кулонометрич. измерениям) переходу 2 электронов, т. е. В I в дигидродипиридил; 2-я волна является каталитич. волной водорода. Анализ осциллографич. кривых (*E*, *t*) указывает на обратимость первой и полную необратимость второй волны. С. М.

32128. Полярография хлорамфеникола и родственных веществ. К н о б л о х, С в а т е к (Polarografie chloramfenikolu a příbuzných látek. K n o b l o c h E d u a r d, S v á t e k E m i l), Chem. listy, 1955, **49**, № 1, 37—46 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 5, 1113—1124 (нем.; рез. русс.)

Изучено полярографич. поведение хлорамфеникола (I), *трео*-1-*n*-нитрофенил-2-аминопропандиола-1,3 (II), α-дихлорацетамидо-β-окси-*n*-нитропропиофенона (III), *n*-нитрофенил-α-дихлорацетамидовинилкетона (IV), *n*-нитроацетофенона (V), *n*-аминоацетофенона (VI), *трео*-1-*n*-нитрофенил-2-трихлорацетамидопропандиола-1,3 (VII), *трео*-1-*n*-нитрофенил-2-хлорацетамидопропандиола-1,3 (VIII) и *трео*-1-*n*-нитрофенил-2-ацетамидопропандиола-1,3 (IX) в буферных р-рах с различными pH. В кислой области на кривой I наблюдается три волны — наиболее положительная (четырехэлектронная) — соответствует восстановлению (В) NO_2-группы, вторая, наиболее отрицательная (двухэлектронная), соответствует В NH_2OH-группы и при более высоких pH сливается с третьей волной (одноэлектронной). Для третьей волны $E_{1/2} = -0{,}74$ *в* (насыщ. к. э.) и практически не зависит от pH; эта волна соответствует В $CHCl_2COCH_3$-группы, как было подтверждено сравнением с полярографич. поведением **VII**, **VIII** и **IX**. У **VIII** и **XI** наблюдаются лишь волны В NO_2-группы, а у **VII** — две волны В Cl ($E_{1/2}$ —0,74 и +0,18 *в*), первая из которых совпадает с третьей волной **I**. В кислой области на полярограмме **III** наблюдаются две волны В NO_2-группы, волна В $CHCl_2COCH_3$ сливается с второй волной В NO_2-группы. Волна В NH_2OH с ростом pH сдвигается в отрицательную область и при pH 5,5 сливается с волной В CO-группы. В нейтр. области волна В CO-группы разделяется на две и возникает волна В недиссоциированной формы NH_2OH-группы, которая сливается с первой волной В CO-группы. Истолкование полярографич. поведения **III** подтверждено сравнением с полярографич. поведением **V** и **VI** в зависимости от pH. В кислой области **V** дает одну двухэлектронную волну, а при pH 7 — две, из которых более положительная уменьшается с ростом pH, а отрицательная — увеличивается; в щел области остается одна отрицательная волна. **VI** в кислой среде дает четырехэлектронную волну (В NO_2-группы), двухэлектронную волну (В $[-NH_2OH]^+$) и двухэлектронную волну (В CO-группы). При pH ~ 7 образуются 4 волны: первая четырехэлектронная (В NO_2-группы), вторая (—1,29 *в*) двухэлектронная (В NH_2OH), третья (—1,49 *в*) — волна В CO-группы, частично слившаяся с волной В $[NH_2OH]^+$; четвертая (—1,69 *в*) отвечает В CO-группы. Приведены полярограммы при разных pH для **II** и **IV**. Разработана методика определения **I** в крови и моче. Испытуемый материал смешивают с 0,5 н. NaOH (1 : 1) и полярографируют. Полярографич. метод использован также для определел. примесей **III** (и др. кетонов) в **I**. Л. Я.

32129. Соотношения между окислительно-восстановительными потенциалами и ферментативным дегидрирующим действием производных изатина. К а с с е б а у м (Beziehungen zwischen Redoxpotential und Dehydrasewirkung von Isatinen. C a s s e b a u m H.), Z. Elektrochem., 1954, **58**, № 7, 515—520 (нем.)

Изучено потенциометрич. и полярографич. поведение изатина (I) и некоторых его производных, рассматриваемых как модели ферментов-дегидраз. С помощью окислительно-восстановительных индикаторов при разных pH измерены кажущиеся окислительные потенциалы (КОП) диоксиндола (II) и 3-аминооксиндола (III), которые при pH 7,0 лежат между — 0,29 и —0,11 *в* (н. в. э.). Найдено, что время обесцвечивания метиленовой синей (IV) в присутствии III экспоненциально падает с ростом pH; II обесцвечивает IV значительно медленнее, чем III. На основе сравнения полярографич. поведения I с поведением тионафтенхинона (V) автор приходит к выводу, что производные I обладают промежуточным строением между простыми кетонами и *o*-хинонами: полярограммы I и его производных аналогичны полярографич. кривым кетонов, в то время как близкое совпадение КОП и $E_{1/2}$ напоминает поведение *o*-хинонов. Найдено, что между величинами окислительно-восстановительных потенциалов (E_0) производных I и их каталитич. действием в первом приближении существует параллелизм. Опыты автора подтверждают, что E_0 катализатора занимает промежуточное положение между величинами E_0 акцептора и донора водорода. С. М.

32130. Полярографический потенциал полуволны и обратимые фотографические проявители. Ж и м к о в с к и й (Potentiel de demi-onde polarographique et révélateurs photographiques réversibles. R z y m k o w s k i J o h a n n e s), Sci. et inds photogr., 1954, **25**, № 10, 385—388 (франц.)

Сопоставлены проявляющая способность неорганич. фотографич. проявителей — комплексных солей Fe(2+) и Fe(3+) с оксалатами, цитратами, а также с комплексонами I, II, III и IV — с величинами полярографич. $E_{1/2}$ и потенциометрич. окислительно-восстановительных потенциалов этих систем, взятых из литературы. Показано, что $E_{1/2}$ проявляющих неорганич. систем лежат в пределах от —0,1 до —0,4 *в* (насыщ. к. э.). С. М.

32131 К. Новые инструментальные методы в электрохимии; теория, приборы и применения к аналитической и физической химии. Д е л а э (New instrumental methods in electrochemistry; theory, instrumentation, and applications to analytical and physical chemistry. D e l a h a y P a u l, with a chapter on high frequency methods by Charlies N. Reilley, Interscience, 1954, 455 pp., ill. 11.50 doll.) (англ.)

32132 Д. Механизм фотоэлектрохимического процесса образования перекиси водорода на полупро-

водпике (ZnO). Шуб Д. М. Автореф. дисс. канд. хим. н., Н.-и. физ.-хим. ин-т, М., 1955

32133 Д. **Исследование анодного поведения магния и его сплавов в условиях протекторной защиты. Ильченко Г. И.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т физ. химии АН СССР, М., 1955

32134 Д. **Полярографическое исследование обменных равновесий. Гут** (Die polarographische Untersuchung von Austauschgleichgewichten. Gut Rudolf. Diss. phil., Zürich, 1955, 79 S., ill.), Schweiz. Buch, 1955, **B55**, № 4, 178 (нем.)

32135 Д. **Полярографическое исследование поведения** *Цис-транс*-**изомеров. Зинкова Э. В.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Среднеаз. политехн. ин-т, Ташкент, 1955

См. также: Электроосаждение металлов 33088, 33089, 33091, 33093, 33097, 33106, 33107, 33117. Коррозия 34660—34663, 34683, 34684, 34720—34722, 34726, 34743. Полярография 32214, 32730, 32731, 32761, 32824, 32834. Электропроводность 31817, 31938, 31949, 31993, 32072, 32087, 32226, 32314, 32337, 32542, 32666, 32749. Методика электрохим. измерений 32930—32932. Газовая электрохимия 32362. Др. вопр. 32014, 32079, 32233. 32702, 32732, 32760, 32939, 33073, 33074, 33114, 33131, 33361, 33362, 34849

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

32136. **Методы определения поверхностного натяжения растворов смачивающих веществ. Ваннов** (Zur Methodik der Bestimmung der Oberflächenspannung von Netzmittellösungen. Wannow H. A.), Melliand Textilber., 1955, **36**, № 10, 1041—1042 (нем.)

Краткая обзорная статья. В. А.

32137. **Межфазное натяжение между водными растворами мышьяковистого ангидрида и бензолом, четыреххлористым углеродом, сероуглеродом и хлороформом. Богуславский, Иозефович** (Napięcie graniczne pomiędzy wodnymi roztworami arszeniku a benzenem, szterochlorkiem węgla, dwusiarczkiem węgla oraz chloroformem. Bogusławski Lech, Józefowicz Edward), Zesz. nauk. Politechn. łódzkiej, 1955, № 6, 3—14 (польск.; рез. русс., англ.)

С помощью сталагмометра при 20—40° измерено межфазное натяжение σ_{12} между водн. р-рами As_2O_3 (I) (0—19,3 *г/л*), CCl_4, CS_2 и $CHCl_3$. I заметно снижает σ_{12} на границе с $CHCl_3$ вследствие адсорбции I, связанной с полярностью $CHCl_3$. Для других изученных систем I почти не влияет на σ_{12}. А. Г.

32138. **Смачиваемость поверхностей с большой энергией органическими жидкостями. Фокс, Хэр, Зисман** (Wetting properties of organic liquids on high energy surfaces. Fox H. W., Hare E. F., Zisman W. A.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 10, 1097—1106 (англ.)

Измерением краевых углов изучена смачиваемость (См) платины, латуни, нержавеющей стали, плавленой SiO_2 и бесцветного искусств. сапфира (α-Al_2O_3) 97 органич. жидкостями (Ж). Обнаруженное различие между См металлов и неметаллов обусловлено различием адсорбционных сил и наличием адхерированного водн. слоя на неметаллич. поверхностях (П). Поэтому значительно большее число Ж смачивает металлы, чем неметаллы. Некоторые Ж не растекаются ни на одной из исследованных П. Многие сложные эфиры, адсорбированные на SiO_2 или α-Al_2O_3, гидролизуются даже при обычных т-рах; если продукт гидролиза образует адсорбционную пленку с достаточно малым поверхностным натяжением, то исходный эфир не будет растекаться. Сделан вывод, что См органич. Ж гладких П, обладающих большой свободной энергией, может быть оценено, если известны ориентация и упаковка адсорбированных из Ж молекул. Чистые органич. Ж полностью растекаются на всех П с большой свободной энергией, исключением являются «автофобные» Ж (т. е. неспособные растекаться на собственной адсорбционной пленке) и Ж, разлагающиеся при адсорбции с образованием сильнее сорбируемого соединения, уменьшающего энергию П. Обсуждено влияние изменений т-ры, влажности и шероховатости П на См. И. Г.

32139. **Влияние химического состава сажи на ее смачиваемость. Стьюдебейкер, Сноу** (The influence of ultimate composition upon the wettability of carbon blacks. Studebaker Merton L., Snow Carl W.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 9, 973—976 (англ.)

Предложен метод определения углов смачивания θ, представляющий собой видоизменение метода Волковой (Kolloid-Z., 1934, **67**, 280) и основанный на определении скорости протекания жидкости через порошок, рассматриваемый как совокупность капилляров. Опыт производился в толстостенной, градуированной стеклянной трубке, заполненной сажей (С). Воспроизводимость укладки С достигалась уплотнением определенной навески до заданного объема. Определены $\cos\theta$ при смачивании водой различных образцов С. Показано, что $\cos\theta$ зависит от хим. состава С. Для газовой С предложено эмпирич. ур-ние: $\cos\theta$ (0,037 $\times$ $\times$ % O_2)—(0,185 $\times$ % H_2) + 0,284. Содержащиеся в С экстрагируемые в-ва уменьшают, а зола увелич. смачиваемость. CCl_4 и $C_6H_5CH_3$ полностью смачивают С. И. Г.

32140. **Применение метода скрещенных нитей к изучению поверхностной сольватации полимеров и их слипания в жидких средах и к моделированию коллоидных процессов. Москвитин Н. И., Футран М. Ф., Дерягин Б. В.,** Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 4, 758—761

Метод изучения прилипания скрещенных кварцевых нитей (Малкина А. Д., Дерягин Б. В., Коллоид. ж., 1950, **12**, 431) применен к другим поверхностям. Обе нити покрывались тонкой и гладкой пленкой полимера. По результатам измерений для нитей, покрытых гидратцеллюлозой (I), этилцеллюлозой, ацетилцеллюлозой, нитроцеллюлозой (II) и бензилцеллюлозой, в воде и р-рах KCl, $MgSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, NaOH построены графики зависимости энергии прилипания U от времени контакта τ. U растет с τ и тем больше, чем гидрофобнее поверхность. При τ = const U увеличивается с ростом т-ры, мол. веса полимера и с увеличением валентности и конц-ии электролитов. Сильно гидрофильные поверхности I не прилипают друг к другу в любых водн. р-рах. Если при взаимодействии полимера с р-ром гидрофильность поверхности увеличивается (напр., для II в $Al_2(SO_4)_3$ и в NaOH), кривые $U(\tau)$ проходят через максимум. Гидратные (сольватные) слои препятствуют сближению гидрофильных поверхностей на расстояния порядка 10^{-6} *см*. Метод скрещенных нитей применим в определенных пределах для моделирования сил взаимодействия между дисперсными или колл. частицами в различных средах. Утоньшением сольватных слоев при сближении двух частиц можно объяснить синерезис и упрочнение гелей со временем. Набухание гелей и репептизация под влиянием гидрофилизирующих добавок объясняется уменьшением силы прилипания. Н. С.

32141. **Строение монослоя стеарата в жидкорастянутой — газообразной области. Райан, Шепард** (Structure of stearate monolayers in the region Le-G. Ryan John P., Shepard J. W.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 11, 1181—1182 (англ.)

На пластинку Al наносили при малом π ($A = 42A^2$) и т-ре 30° монослой стеарата Ca, меченного C^{14}. Радиоавтографы показывают неравномерное распределение стеарата в монослое, что подтверждает наличие двух фаз в пленке в жидкорастянуто-газообразной области по Гаркинсу. Отдельные островки жидкорастянутой фазы окружены газообразной фазой. И. С.

32142. Реология поверхностных пленок. IV. Вязкоупругие пленки 6-найлона на поверхности раздела воздух/вода. Инокути (Rheology of surface films. IV. Viscoelastic properties of 6-nylon films at air/water interface. Inokuchi Kiyoshi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 7, 453—465 (англ.)

С помощью описанного ранее (сообщение II, III, РЖХим, 1956, 7247) поверхностного реометра изучены реологич. свойства пленок 6-найлона (поли-ε-капрамид) (I) на поверхности воды. При площади на мономерный остаток $A = 75—40$ A² пленка **I** ведет себя как упругое тело: деформация θ пропорциональна напряжению S. После ряда растяжений-сжатий наблюдается некоторый гистерезис и пленка делается более жесткой — явление, аналогичное упрочнению при деформации в массе полимера. Свежеобразованная пленка I постепенно стареет, модуль упругости G растет; старение заканчивается за 2 часа. С ростом т-ры T G линейно уменьшается, что указывает на энергетич., кристаллич., а не энтропийный, каучукоподобный характер упругости. G растет при сжатии пленки вплоть до $A = 33A^2$, остается почти постоянным до $A = 24A^2$ и затем вновь увеличивается. По величине G при малых A может быть приближенно рассчитан модуль упругости волокна **I**. Площадь A_g, при которой начинает обнаруживаться упругость пленки, линейно растет с мол. весом M и достигает постоянной величины $75A^2$ при $M \approx 10^4$. Для пленки **I** на 2 н. H_2SO_4 A_g меньше, чем на воде, из-за ослабления водородных связей между иминогруппами и карбонильными группами соседних молекул. При pH 2—10 A_g не зависит от pH. С уменьшением A область пропорциональности между θ и S уменьшается и возрастает ползучесть. «Хрупкая» при больших A пленка **I** при сжатии делается вязкоупругой, приближаясь по механич. свойствам к блоку полимера. При $A < 40A^2$ закон Гука соблюдается лишь для малых S. Для сжатых пленок изучена зависимость θ от времени при S = const, а также релаксация S при θ = const. Полученные закономерности можно описать с помощью моделей, включающих элементы с мгновенной упругостью, вязким течением и запаздывающей упругостью. Рассчитаны параметры этих моделей. Показано, что логарифм вязкости пленки линейно уменьшается с ростом $1/T$; кажущаяся энергия активации вязкого течения 6,4 *ккал/моль*. И. С.

32143. Строение тонких пленок олеиновой кислоты на металлических поверхностях. Йосиока, Ямамото (金屬面上のオレイン酸薄膜の構造について. 吉岡正三, 山本久), 應用物理, Оё буцури, J. Appl. Phys. Japan, 1955, **24**, № 4, 155—159 (япон.; рез. англ.)

Методом электронной диффракции исследованы пленки олеиновой к-ты, нанесенные на поверхность Pb, Zn, Cd, Sn, Sb, Ag, Ni, Fe, Cr, Al и Cu по способу Ленгмюра или с помощью стеклянной палочки. Установлено, что молекулы олеатов соответствующих металлов ориентированы нормально к поверхности. Степень упорядоченности молекулярных слоев на различных металлах неодинакова. Наибольшая упорядоченность наблюдается на Cu до толщины, примерно в 40 молекулярных слоев. В. А.

32144. Адсорбция газов на поверхности твердых веществ. Медек (Adsorpce plynů na povrchu tuhých látek. Medek Jiři), Paliva, 1954, **34**, № 11, 292—298 (чеш.)

Сняты изотермы адсорбции (A) азота на активном угле (I), силикагеле (II), алюмогеле (III), ZnO и двух образцах TiO_2 при т-ре —195,8° и в интервале p/p_s 0,001—0,95. Во всех случаях ур-ние БЭТ неприменимо для расчета изотермы A; совпадение с эксперим. данными наблюдается лишь в области низких давлений в случае **I** и **III** и средних — в случае **II**. Ур-ние Гаркинса — Джуры (ГД) описывает адсорбцию **I** и **III** во всем интервале изученных давлений; для **II** характерно, что изотерма распадается на 4 участка, каждый из которых описывается ур-нием ГД с различными константами. Форма изотерм свидетельствует о том, что в случае **I** адсорбционный слой мономолекулярный, в случае **III** происходит капиллярная конденсация, в случае **II** — адсорбционный слой состоит из нескольких молекулярных слоев. Величины уд. поверхности всех изученных в-в, рассчитанные по методу БЭТ и ГД, практически совпадают. В. С.

32145. Сорбция газов клатратными соединениями вакантного типа. Дейси, Смелко, Янг (The sorption of gases by vacant clathrate compounds. Dacey J. R., Smelko J. F., Young D. M.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 10, 1058—1060

По изотермам сорбции N_2 при —183, —78 и 0° и H_2 при —183° в интервале давл. 2—80 *мм* рт. ст. изучена диффузия N_2 и H_2 в решетку клатратного соединения $[(CH_3)_3As \cdot PdCl_2]_2$ (I) вакантного типа, т. е. не содержащего в своей решетке второго компонента — газа. Сорбция H_2 доходит до равновесия за ~24 часа; сорбция N_2 при —183° неизмеримо медленна, при —78° доходит до равновесия за > 9 суток, при 0° — за 3—4 суток, но в последнем случае абс. значение сорбции слишком мало. Полученные данные авторы объясняют, исходя из кристаллич. структуры **I**; молекулы N_2 и H_2 обладают очень малой подвижностью в порах **I**, так как они должны преодолевать исключит. высокий потенциальный барьер в местах сужения пор. З. В.

32146. Термодинамические свойства неона, адсорбированного на двуокиси титана. Тиködи, Астон, Шрейнер (Thermodynamic properties of neon adsorbed on titanium dioxide. Tykodi R. J., Aston J. G., Schreiner G. D. L.), **J. Amer. Chem. Soc.**, 1955, **77**, № 8, 2168—2171 (англ.)

С помощью ранее описанного калориметра (Morrison J., Szasz G., J. Chem. Phys., 1948, **16**, 280) определена теплоемкость Ne, адсорбированного на TiO_2, в интервале т-р от 16 до 30° K; объем V адсорбированного газа составлял 0,101, 0,192 и 0,332 *см³/м²* (в пересчете на нормальные условия), т. е. меньше объема V_m, соответствующего образованию мономолекулярного слоя ($V_m = 0,456$ *см³/м²*). Величины теплоемкости адсорбированного Ne выше соответствующих величин для твердого и жидкого Ne. При $T > 20$°K теплоемкость адсорбированного Ne превосходит теплоемкость, вычисленную в предположении, что атомы Ne являются 3-мерными осцилляторами. Измерена изостерич. теплота адсорбции при 30° K; полученные данные хорошо согласуются со значениями, рассчитанными по ур-нию типа Клаузиуса — Клапейрона. Определены изотермы адсорбции при 30,00 и 45,93° K, рассчитана зависимость дифференциальной и интегральной энтропии от V. Нулевая энтропия для исследованных V близка к нулю. В. Г.

32147. Сорбция газообразного хлористого водорода кристаллическим инсулином. Рейерсон, Питерсон (The sorption of gaseous hydrogen chloride by crystalline insulin. Reyerson L. H., Peterson Lowell), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 10, 1117—1118 (англ.)

С помощью кварцевых пружинных весов изучена сорбция газообразного HCl на кристаллич. инсулине (I). При 20° равновесие в каждой точке достигается за три дня (90% за 12 час.); наблюдается гистерезис, причем при $p \approx 0$ недесорбированное кол-во (a) HCl равно 51 *мг* на 1 *г* I. При —78,9° равновесие достигается за 3—9 дней и a = 215 *мг*. В дальнейших опытах при 0°, 30 и 40° a = 72, 40 и 33,2 *мг* соответственно. Сорбция HCl I существенно отличается от сорбции HCl найлоновым волокном (II). На единицу веса I имеет всего на 10% меньше амидных связей, чем II, а сорбирует HCl гораздо меньше. Сделан вывод, что в I бóльшая часть амидных групп недоступна для сорбции HCl, тогда как в II каждая амидная группа сорбирует молекулу HCl. Авторы полагают, что сорбционными центрами являются только полярные группы боковых цепей I. З. В.

32148. Адсорбция трифторида хлора на пористом фториде никеля. Фаррар, Смит (The adsorption of chlorine trifluoride on porous nickel fluoride. Farrar R. Lynn, Jr, Smith Hilton A.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 17, 4502—4505 (англ.)

В интервале 28—180° объемно-весовым методом сняты изотермы сорбции ClF_3 (I) на пористом NiF_2 (II), представляющем собой продукт взаимодействия NiO с газообразным I. При впуске I в сосуд с II вначале наблюдается быстрая адсорбция I с последующим медленным поглощением, скорость которого подчиняется параболич. закону. Адсорбция описывается ур-нием Ленгмюра в более широком интервале, чем ур-нием БЭТ, и является преимущественно мономолекулярной. Первая быстрая стадия представляет собой физ. адсорбцию I на поверхности II, во второй стадии происходит диффузия адсорбированных молекул I по мелким межкристаллитным каналам пористых частиц II. Автор называет этот процесс «персорбцией». Измеренная по низкотемпературной адсорбции N_2 уд. поверхность II сильно зависит от условий откачивания II перед опытом, что объясняется поглощением паров воды по такому же персорбционному механизму при хранении II на воздухе. З. В.

32149. Адсорбция аммиака на кремнии. Миллер (Ammoniakadsorption an Silicium. Miller Leonhard), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 9-10, 801—802 (нем.)

В связи с тем, что адсорбция NH_3 оказалась хорошим методом изучения поверхностей различных модификаций SiO_2 (РЖХим, 1956, 9507), этот метод применен для обнаружения SiO_2 на поверхности Si. На продажном нечистом препарате Si адсорбция NH_3 выше, чем на SiO_2. Опытами с чистым образцом Si, полученным кристаллизацией из расплавленного Al и размолотым в порошок с уд. поверхностью 11,2 *м²/г* в мельнице со стальными шарами, показано, что адсорбция NH_3 на чистом Si меньше, чем на Si, находившемся предварительно в атмосфере насыщ. пара H_2O при комнатной т-ре в течение 15 час. В газе, десорбированном с поверхности Si при 600°, обнаружен H_2, что также свидетельствует об окислении поверхности Si парами H_2O. В исследованном случае $\Delta NH_3/\Delta H_2O < 1$ (обозначения см. ссылку) (в случае SiO_2 $\Delta NH_3/\Delta H_2O$ = = 1—2), так как H_2O на Si действует не только как адсорбционный мостик, но и как окислитель. З. В.

32150. Адсорбция паров воды сополимерами винилового спирта и винилацетата. Ямамура, Хамано (Adsorption of water vapour by polyvinyl alcohol-acetate copolymers. Yamamura Histoshi, Hamano Kiyoyuki), J. Sci. Hiroshima, Univ., 1954, **A18**, № 1, 113—117 (япон.)

При помощи кварцевых пружинных весов сняты при 25° изотермы адсорбции паров воды для 8 образцов поливинилацетата (ПВА) со степенями омыления (α) от 5 до 50%. При одинаковой относительной влажности h кол-во адсорбированной воды возрастает. В области h = 0,2—0,8 к полученным результатам применимо ур-ние БЭТ. Значения V_m на изотермах всех образцов показывают, что мономолекулярный слой образуется у них при h = 0,34. Подсчитано, что в мономолекулярном адсорбционном слое на 4 ОН-группы ПВА приходится 1 молекула H_2O, если $\alpha > 40\%$. При меньших α сказывается влияние ацетильных радикалов. Соотношение 1 ОН-группа на 1 молекулу H_2O устанавливается при h = 0,78, выше которой адсорбция переходит в растворение. Р. К.

32151. Активирование монтмориллонита обменом ионов и сорбционные комплексы тетраалкиламмоний-монтмориллонитов. Баррер, Мак-Лауд (Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkyl ammonium montmorillonites. Barrer R. M., MacLeod D. M.), Trans. Faraday Soc., 1955, **51**, № 9, 1290—1300 (англ.)

Замена катионов Na^+ и Ca^{2+} на $N(CH_3)_4^+$ и $N(C_2H_5)_4^+$ значительно повышает сорбционную емкость монтмориллонита (М) вследствие того, что внедрение в кристаллич. решетку крупных органич. катионов приводит к расслоению плоских кристаллич. структур и делает их доступными для адсорбции. Исследованы изотермы сорбции O_2, N_2, Ar, CH_4, H_2O, NH_3, CH_3OH, $(CH_3)_3COH$, C_6H_6, *н*-, *изо*- и *нео*-C_5H_{12}, *н*-C_7H_{16} и 2,2,4-триметилпентана на М в NR_4^+-форме (МА). Установлено, что сорбция парафинов и ароматич. углеводородов на МА значительно больше, чем на натуральном М, и что МА, таким образом, органофильнее М. Сорбция полярных органич. в-в на МА характеризуется исчезновением порога давления (РЖХим, 1955, 28615) и приближением изотерм сорбции к типам II и III по классификации Брунауэра. Сорбция O_2, N_2 и Ar при 78 и 90° K происходит легче на M-$N(CH_3)_4^+$, чем на M-$N(C_2H_5)_4^+$, но в последнем случае отмечается избирательность сорбции согласно ряду $O_2 > N_2 > Ar$. При комнатной т-ре избирательность сорбции пентанов на МА выражается рядом: *н*- > *изо*- > *нео*-C_5H_{12}. На основании этих наблюдений делаются выводы об относительной доступности внутренних зон кристаллитов для адсорбции различных молекул в зависимости от размеров, конфигурации и подвижности ионов $N(CH_3)_4^+$ и $N(C_2H_5)_4^+$. В. А.

32152. Гистерезис при сорбции газов на порошкообразном железе, полученном из карбонила Fe. Уэйкер, Русинко (Sorption-hysteresis properties of gases on carbonyl iron powders. Waiker P. L., Rusinko F., Jr), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 10, 1106—1107 (англ.)

Объемным методом измерены изотермы сорбции (Сб), Ar, N_2, CO и CO_2 на железном порошке I, полученном из $Fe(CO)_5$ разложением при атмосферном давлении и 250° и состоящем из сферич. частиц диам. ~10 μ. Изотермы Ar и N_2 при —195° (Сб N_2 < Сб Ar) гистерезисной петли не имеют и не изменяются в зависимости от способа предварительного восстановления и откачки I. В случае CO при —195° наблюдается гистерезис; суммарная Сб CO > Сб Ar, а хемосорбированная CO составляет всего ~27% от кол-ва, отвечающего монослою, и зависит от характера предварительной обработки I. Изотерма CO_2 при —78° имеет незначительный гистерезис; Сб CO_2 < Сб Ar; обработка I H_2 и O_2 не влияет на Сб CO_2. Уд. поверхность I (БЭТ), вычисленная по суммарной (физ. и хим.) Сб CO_2 (0,76 ± ± 0,02 *м²/г*; площадка, занимаемая молекулой CO_2,

принята равной 17,0 A²), меньше, чем рассчитанная по физ. адсорбции Ar (0,89 *м²/г*; 14,2 A²). З. В.

32153. Соответственные состояния в случае полимолекулярной ступенчатой адсорбции. Х и л л (Corresponding states in multilayer step adsorption. H i l l T e r r e l l L.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 10, 1065—1067 (англ.)

Открытые в последнее время (РЖХим, 1955, 23389, 28617, 48613) ступенчатые изотермы физ. адсорбции Ar и Kr на однородной поверхности графитизированных саж теор. истолкованы с точки зрения соответственных состояний в различных адсорбционных слоях. В случае Kr только второй и третий, а в случае Ar — третий и последующие слои дают совпадение теории с опытом, что автор объясняет, исходя из расстояний между атомными слоями в твердых Ar, Kr и графите и из характера упаковки Ar и Kr на графите. Показано, что двумерная крит. т-ра для конденсации нового кристаллич. слоя может быть довольно точно вычислена из двумерной гексагональной модели Айзинга. З. В.

32154. Новое уравнение скорости адсорбции. К а н, Я м а м о р и (新しい吸着速度式. 管孝男, 山森成), 科學, Кагаку, 1953, **23**, № 10, 533—534 (япон.)

Предложено новое ур-ние скорости адсорбции N_2 на промотированном железном катализаторе (К) синтеза аммиака в виде $-dp/dt = k_a \cdot p \exp(-\alpha\theta) - k_d \exp(\beta\theta)$, где p — давление N_2, θ — степень покрытия К молекулами N_2; α, β, k_a и k_d — константы. Это ур-ние хорошо описывает эксперим. результаты авторов при 400° в широком интервале θ и результаты, полученные ранее другими исследователями. Авторы делают вывод, что это ур-ние является более общим и правильным, чем предложенные ранее ур-ния, основанные на изотерме адсорбции Ленгмюра и др. З. В.

32155. Измерение удельной поверхности сажи, получаемой каталитическим разложением окиси углерода на железе. М а к - А й в е р, Э м м е т т (Surface area measurements on carbon black produced by the catalytic decomposition of carbon monoxide over iron. M a c I v e r D o n a l d S., E m m e t t P a u l H.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 10, 1109—1110 (англ.)

Методом адсорбции N_2 и CO при —195° изучено строение нитевидной сажи (I), образующейся при разложении CO над железным катализатором при 400° и содержащей 6,94% Fe в виде (рентгенограмма) карбида Хэгга FeC_2 и следов Fe_3O_4, причем кристаллиты FeC_2 имеют размеры 150—250 A. S-образная изотерма сорбции N_2 гистерезиса не имеет, т. е. I не имеет пор с диам. 20—1000 A. Уд. поверхность S по изотерме N_2 (БЭТ) равна 145 *м²/г*, что отвечает диаметру нитей I 132 A. По неопубликованным электронномикроскопич. данным кажущийся диаметр нитей I равен 500—1000 A, откуда следует, что фактор шероховатости нитей I равен ~5, причем трещины и впадины в I слишком малы, чтобы вызвать гистерезис. Восстановленная I имеет S по БЭТ 144 *м²/г*. Сравнение двух изотерм адсорбции CO при — 195°, полученных с промежуточной откачкой I при —78° и без нее, дает хемосорбированное кол-во CO, равное 2,4 *см³* (при нормальных условиях) на 1 *г* I. Если принять, что площадки, занимаемые хемосорбированной молекулой CO и физически адсорбированной молекулой N_2, равны, то из этих данных следует, что 7% поверхности I занимает Fe в виде частиц размером ~50 A. З. В.

32156. Определение адсорбционной способности силикагеля по отношению к ароматическим углеводородам. М и ч и ч (Одређивање атсорпционог капацитета силикагела за ароматске угљоводонике. М и ħ и ħ J о в а н), Гласник Хем. друштва, 1955, **20**, № 5, 285—290 (серб.; рез. англ.)

На основе ранее опубликованной работы (Eagle S., Scott J. W., Ind. Engng. Chem., 1950, **42**, 1287) разработан быстрый и простой рефрактометрич. метод определения адсорбционной способности (a) силикагеля (СГ) по отношению к ароматич. углеводородам (АУ): a рассчитывается по ф-ле $a = V(n_S - n_{S'})/m(n_A - n_{S'})$ *мг/л*, где V — объем исходной бинарной смеси АУ и неароматич. углеводорода, m — вес адсорбента, n_S и $n_{S'}$ — показатели преломления смеси до и после адсорбции, n_A — показатель преломления АУ. Исследовано несколько марок продажных СГ со смесью толуол-изооктан. Показано, что a сильно зависит от содержания воды в СГ и не зависит от размеров частиц СГ, длительности (3—12 час.) и т-ры прогрева (110—200°) СГ перед опытом. З. В.

32157. Адсорбция иода и брома на саже. У о т с о н, П а р к и н с о н (Adsorption of iodine and bromine by carbon black. W a t s o n J. W., P a r k i n s o n D.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 5, 1053—1062 (англ.)

На трех образцах печных (ПС) и 6 образцах канальных саж (КС) изучена адсорбция (адс.) J из р-ров в водн. KJ и в циклогексане (при 0° и 25°), а также из газовой фазы (25°) и Br из р-ров в водн. KBr (25°). Адс. J из водн. р-ров удовлетворительно описывается простым ур-нием Ленгмюра только в случае ПС. Чистые теплоты адс. (ΔH), рассчитанные по константе этого ур-ния, равны ~2000 *кал/моль*, что указывает на физ. адс. J. Адс. J из водн. р-ров на КС подчиняется ур-нию Ленгмюра для двух типов активных мест или ур-нию БЭТ для двух адсорбционных слоев, т. е. поверхность КС неоднородна. Менее активные места поверхности обусловлены присутствием летучих в-в на поверхности сажи (С). Различная уд.адс. у разных С не позволяет непосредственно связать общую величину адс. с уд. поверхностью С. Сравнение изотерм адс. J из газовой фазы и из водн. р-ра показывает, что р-ритель уменьшает адс. J только на С, содержащих летучие в-ва. Десорбция J с поверхности С р-ром $Na_2S_2O_3$ указывает на отсутствие хемосорбции J, а наблюдающийся адсорбционный гистерезис (Г) обусловлен так называемой активированной (рост Г с т-рой) физ. ($\Delta H \approx \approx 4000$ *кал/моль*) адс. При адс. Br из водн. р-ра (Дс р-ром HCOONa) Г по величине больше и, в отличие от адс. J, обратимая адс. здесь практически не зависит от длительности десорбции. При адс. Br образуется HBr, что объясняется р-цией замещения H на Br или гидролизом Br_2 на поверхности С. Исследованием свойств резины, полученной с применением в качестве наполнителей исходной и бромированной ПС, а также исходной и гидрированной КС, показано, что бромирование (гидрирование) почти не влияет на усиливающие свойства С. З. В.

32158. Влияние физической адсорбции на электрическое сопротивление активного угля. С м е л ц е р, М а к - И н т о ш (The effect of physical adsorption on the electrical resistance of active carbon. S m e l t z e r W. W., M c I n t o s h R.), Canad. J. Chem., 1953, **31**, № 12, 1239—1251 (англ.)

Исследовано изменение электрич. сопротивления активного угля при обратимой адсорбции шести насыщ. углеводородов (УВ) и C_2H_5Cl. Показано, что изменение сопротивления при данных т-ре и объеме адсорбированного в-ва пропорционально числу атомов C в УВ. Это объясняется плоским расположением молекул УВ на поверхности. Н. Ф.

32159. Специфическая адсорбция красителей ряда метилоранжа на силикагеле. Х о л д е м а н, Э м м е т т (Specific adsorption of alkyl orange dyes on silica gel. H a l d e m a n R. G., E m m e t t P. H.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 10, 1039—1043 (англ.)

Продолжено (РЖХим, 1956, 28675) исследование специфич. адсорбции (СА) на силикагеле (СГ) того красителя (К) из ряда метилоранжа (метил-, этил-, *н*-пропил- и *н*-бутилоранж), в присутствии которого получался СГ. Изотермы адсорбции N_2 при —195° у всех СГ одинаковы (уд. поверхность равна 980 *м*²/*г*± ±1%), т. е. СА обусловлена не различиями в грубой пористой структуре. Показано, что неэкстрагируемое метанолом кол-во К увеличивается с ростом алкильного радикала К, так как при этом возрастает константа диссоциации К как основания, а прочность водородной связи между К и СГ при переходе от CH_3- к C_4H_9- возрастает на ~1 *ккал/моль*. Специфичность СГ вызвана тем, что удаляемые при экстракции молекулы К оставляют в структуре свежеприготовленного СГ «отпечатки», соответствующие форме и свойствам молекул данного К. СА постепенно ослабляется при хранении СГ. З. В.

32160. **Зависимость интенсивности окраски адсорбента от количества адсорбированного красителя.** **Кончар-Джурджевич, Планоевич** (Зависност интензитета обојења од атсорбоване количине обојене материје. Кончар-Бурђевић Слободан, Планојевић Радивоје В.), Гласник Хем. друштва, 1955, **20**, № 4, 257—265 (серб., рез. англ.)

В условиях неравновесной адсорбции исследована зависимость интенсивности окраски (ИО) пленки силикагеля (СГ) от кол-ва адсорбированного метиленового голубого (I). Показано, что как в статич., так и в динамич. условиях эта зависимость не носит экспоненциального характера. При одном и том же кол-ве **I**, адсорбированного на единице поверхности пленки СГ, ИО в условиях динамич. сорбции меньше, чем в статич. условиях, что авторы объясняют более глубоким проникновением **I** вглубь СГ в первом случае. При более длительных экспозициях ИО в обоих случаях одинакова. См. также РЖХим, 1955, 54119. И. Г.

32161. **Адсорбция гомологического ряда алифатических кислот на неионном адсорбенте.** **Гейбриэл, Кули** (Adsorption of a homologous series of aliphatic acids on a nonionic adsorbent. Gabriel Henry, Cooley Robert J.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 6, 1236—1239 (англ.)

Исследованием адсорбции уксусной, монохлоруксусной, дихлоруксусной, трихлоруксусной, пропионовой и *н*-масляной к-т на дуолите S-30 (активированной фенолформальдегидной смоле неионного типа) установлено, что весовое кол-во сорбированных к-т растет от низших членов гомологич. ряда к высшим, и эффект замещения в CH_3COOH водорода на один, два и три атома Cl практически такой же, как введение соответственно одной, двух и трех групп CH_2 в цепь к-ты. Это подтверждает неполярный характер смолы, сорбирующей слабые электролиты в основном ван-дер-ваальсовыми силами. Л. П.

32162. **Теплота погружения сажи в воду, метанол и *н*-гексан.** **Краус** (The heat of immersion of carbon black in water, methanol and *n*-hexane. Kraus Gerard), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 4, 343—345 (англ.)

В калориметре с термометрич. чувствительностью $1 \cdot 10^{-6}$ град. измерены теплоты погружения (*q*) 9 образцов различных саж в воду (I), метанол (II) и *н*-гексан (**III**). Уд. поверхность саж варьировала от 13,7 до 142,6 *м*²/*г*, а кол-во O_2 в них (*n*) — от 0,07 до 3,40 вес.%. Для **I** и **II** (образующих водородные связи) *q* — приблизительно линейная функция *n*, т. е. весь O_2 в сажах находится в виде поверхностных комплексов. В случае **III** *q* почти постоянна для всех саж, так как здесь практически действуют только дисперсионные силы. Энергия адгезии **I** и **II** на сажах, почти не содержащих O_2 (графон и ацетиленовая сажа), имеет тот же порядок, что и энергия адгезии **III** на всех сажах. Сравнительно большое *q* в случае графона, обладающего однородной поверхностью, авторы объясняют тем, что при графитизации наряду с наиболее активными участками поверхности исчезают также наименее активные места и средняя *q* остается постоянной. З. В.

32163. **Комплексообразование между монтмориллонитом и высокополимерами.** **Эмерсон** (Complex formation between montmorillonite and high polymers. Emerson W. W.), Nature, 1955, **176**, № 4479, 461 (англ.)

Исследуя продукты взаимодействия карбоксилированных полимеров (П), не содержащих положительно заряженных групп в цепи (Na-альгинат, карбоксиметилцеллюлоза, полиакриловая к-та), с суспензией Na-бентонита, автор приходит к выводу об образовании комплексов по узким граням кристаллов монтмориллонита. Такие комплексы, названные автором «периферийными» (ПК), в отличие от межплоскостных органич.-глинистых комплексов, обнаруженных ранее другими исследователями (MacEwan D. M. C., Trans. Faraday Soc., 1948, **44**, 349), получены смешением определенных кол-в П и частично нейтрализованной суспензии Na-бентонита. Резкое увеличение вязкости смеси указывало на комплексообразование. Образцы из предварительно подсушенной смеси набухали в 0,5 н. р-ре NaCl примерно так же, как и образцы из одной глины; в дистилл. же воде из смеси получались гели, набухшие в вертикальном направлении (нормально к плоскости ориентации кристаллов), тогда как образец из глины быстро диспергировался. Увеличение содержания П в смеси не уменьшало набухания по вертикали, но в случае прибавления более эластичных П (полиакриловой к-ты) становилось заметным и боковое набухание. Это же наблюдалось с образцами из П и чистых иллитов и каолинитов. Образцы, содержащие межплоскостные комплексы, никогда не набухали односторонне. Рентгенографич. изучение ПК показало, что они в сухом состоянии имеют такой же параметр по оси *c*, как и чистый монтмориллонит, заметно отличаясь от последнего после набухания в разб. р-рах солей. Авторы полагают, что в ПК полимер связывает кристаллы по их узким граням за счет водородных связей между атомами кислорода и OH^-, расположенными на этих гранях, благодаря чему предотвращается боковое набухание. И. Е.

32164. **Радиальная хроматография на бумаге. Часть VIII. Разделение, идентификация и количественное определение сахаров и олигосахаридов.** **Гири, Нигам. Часть IX. Препаративная радиальная хроматография на бумаге для разделения и выделения веществ в большом масштабе.** **Гири** (Circular paper chromatography. Part VIII. Separation, identification and quantitative estimation of sugars and oligosaccharide. Giri K. V., Nigan V. N., Part IX. Preparative circular paper chromatography for large — scale separation and isolation of substances. Giri K. V.), J. Indian Inst. Sci., 1954, **36**, № 1, Sec. A., 49—63; 1955, **37**, № 1, A1 — A13 (англ.)

Часть VIII. Для разделения смеси моно- и дисахаридов применяются р-рители: 1) бутанол-ацетон-вода (20 : 70 : 10); 2) бутанол-пиридин-вода (60 : 40 : 30); 3) бутанол-уксусная к-та-вода (40 : 10 : 50) (менее удовлетворительные результаты). Для качеств. определения углеводов применялись анилиндифениламинфосфат, α-нафтиламинофосфорная к-та, кислый фталат анилина и хлорид трифенилтетразолия (I). Для 35 *см* хроматограмм требуется нанесение 70—80 *μл*, содержащих 700—800 γ сахара. Описана идентификация сахаров с помощью цветных р-ций в обычном и УФ-свете. Для колич. определения высушенная хромато-

грамма после двукратного проявления в бутанол-ацетоне смачивалась смесью равных объемов 1 н. р-ра KOH в 95%-ном спирте и 2%-ного р-ра I в водонасыщ. бутаноле. Бумага выдерживалась затем в течение 25—30 мин. во влажной атмосфере при 75—80°. Образовавшийся красный формазан экстрагировался 12,5 *мл* 95%-ного спирта в течение 2—3 час. и колориметрировался. А. В.

Часть IX. В центр пачки из 5—6 кружков фильтровальной бумаги диам. 35—38 *см*, зажатой между стеклянными пластинками, порциями по 0,2 *мл* наносят р-р разделяемой смеси, высушивая их струей воздуха и не допуская расплывания центрального пятна шире, чем на 2,5—3,75 *см*. Проявление р-рителем, подаваемым через бумажный фитиль, производится так же в несколько приемов: каждый раз фронт р-рителя доводится почти до края кружка, после чего он высушивается. По окончании разделения производится вырезание и экстрагирование отдельных зон. Приведены примеры успешного разделения смесей до 10 различных сахаров, с выходом до 750 *мг* чистых компонентов (из тройной смеси), и аминокислот, в кол-вах до 190 *мг* каждой. Указано на ряд преимуществ предлагаемого метода перед ранее предложенными методами препаративной хроматографии на бумаге и на колонках с порошком целлюлозы. Часть VII см. РЖХимБх, 1955, 13. В. А.

32165. Установление строения по коэффициентам распределения и по значениям R_f при хроматографии на бумаге. **Шауэр, Булирш, Деккер** (Konstitutionsermittlung aus Verteilungskoeffizienten und aus papierchromatographischen R_f-Werten. Schauer H. K., Bulirsch R., Decker P.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 23, 626—627 (нем.)

В развитие проблемы отыскания аддитивной функции от величин R_f при хроматографии на бумаге (РЖХим, 1955, 51633) авторы предлагают ур-ние: $\lg\alpha = R_M + \lg(A_1/A_2)$ (где α — коэфф. распределения, $R_M = \lg(I/R_f - 1)$; A_1/A_2 — отношение подвижной фазы к неподвижной) и намечают пути к определению величин инкрементов, присущих атомам, видам связи и функциональным группам, исходя из эксперим. данных. В. А.

32166. Ионообмен. **Кунин, Мак-Гарви** (Ion exchange. Kunin Robert, McGarvey Frank), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 3, Part 2, 565—575 (англ.)

Обзор. Библ. 440 назв. Л. П.

32167. Данные о ионном обмене в растворах простых оксалатов. **Эверест** (Ion exchange data on simple oxalate solutions. Everest D. A.), Research, 1955, **86**, № 11, S58—S59 (англ.)

Ранее описанным методом (РЖХим, 1956, 12626) исследовано равновесное поглощение (R_{ox}) оксалат-ионов сильноосновным амберлитом IRA-400 при pH 1,74—8,84. Значения R_{ox} совпадают с полученными для фосфат-ионов (РЖХим, 1956, 28751); наблюдаемый рост R_{ox} с уменьшением pH указывает на постепенное вытеснение анионов $C_2O_4^{2-}$ анионами $HC_2O_4^-$, аналогично тому, что наблюдалось и с фосфат-ионами. Зависимость же R_{ox} от конц-ии оксалатного р-ра более выражена, чем в случае фосфатов. Данных, указывающих на поглощение полимерных ионов, как это наблюдалось у германатов (см. первую ссылку), не найдено. В. А.

32168. Сорбция электролитов катионообменной смоляной мембраной. **Макки, Мирс** (The sorption of electrolytes by a cation-exchange resin membrane. Mackie J. S., Meares P.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A232**, № 1191, 485—498 (англ.)

Излагаются основные положения термодинамич. теории ионитов, для опытной проверки которой исследована сорбция р-ров HCl, NaCl, NaBr, $MgCl_2$ и $MgSO_4$ гомог. образцом сульфированной фенолформальдегидной смолы, в форме диска толщиной 1,02 *мм* и диам. 6 *см*. Рассматривая сорбцию электролита как результат доннановского равновесного распределения, авторы получили кривые зависимости коэфф. активности электролитов ($\gamma_\pm$) в смоляной фазе от ионной силы (μ) пропитывающего р-ра, резко отличные в области малых μ от кривых для свободных водн. р-ров и сближающиеся с ними в области высоких μ. Температурный коэфф. сорбции в пределах 15—35° очень мал. Измерения объема диска при набухании в р-рах дает возможность более точно определить осмотич. работу набухания, чем на гранулированных образцах, и измерить давление набухания, которое для чистой воды равно 7,8 *атм*. Анализируя ход опытных кривых ($\gamma_\pm\mu$), авторы находят более близкое их согласие с теорией полиэлектролитов Качальского (РЖХим, 1956, 25351), чем с представлениями о фиксированных ионах. В. А.

См. также: Хроматография 32725—32729, 32774, 32831, 32832, 32837, 32841, 32842, 32933, 32934; 10281—10285Бх, 10288—10290Бх. Ионный обмен 32723, 32797; 10345Бх. Электрофорез 32770; 10292—10294Бх

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

32169. Приготовление гидрозолей алюминия и цинка. **Тетере А., Шмит А., Лепинь Л.**, Коллоид. ж., 1955, **17**, № 6, 468—470

Видоизмененным методом Сведберга в атмосфере водорода при 0° получены положительные гидрозоли Zn и Al. Золи полидисперсны и содержат как металлич. частицы Zn (49—88%) и Al (29—61%), так и частицы продуктов окисления металлов. Золи взаимодействуют с водой с вытеснением водорода. Золь Al окисляется за 24—48 час., но стабилизированный при определенном pH образец хранится уже 3 года. И. Г.

32170. Дискуссия, организованная Фарадеевским обществом, по коагуляции и флокуляции в Шеффильде 15—17 сентября 1954 г. **Дерягин Б. В.**, Коллоид. ж., 1955, 17, № 2, 149—157

32171. Коагуляция гидрофобных золей в момент образования. III. Влияние размера и валентности противоиона. **Тежак, Матиевич, Шулц** (Coagulation of hydrophobic sols in statu nascendi. III. The influence of the ionic size and valency of the counterion. Tezak B., Matijevic E., Schulz K. F.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 8, 769—773 (англ.)

Тиндалеметрически исследована коагуляция, под действием катионов разной валентности z, отрицательных золей AgBr и AgJ в момент их образования (сообщение II, J. Phys. Chem., 1951, 55, 1567). Установлена линейная зависимость между кристаллографич. радиусом коагулирующих ионов с одной и той же z и логарифмом порога коагуляции (ПК) соли. Исключение составляют Rb^+ и Cs^+, не укладывающиеся на одну прямую линию с другими щел. катионами. Экстраполяцией прямых к нулевому размеру ионов определены характеристич. пороги коагуляции (C_k) катионов. Как следствие развиваемой авторами теории коагуляции (РЖХим, 1955, 23426) предложено ур-ние: $\lg C_k = -(d_1/d_2)z + \lg C_0$, где d_1 — критич. расстояние, соответствующее образованию стабилизирующих-коагулирующих ионных пар по Бьерруму; d_2 — расстояние, сравнимое с толщиной ионной атмосферы; C_0 — конц-ия

незаряженных частиц, которые дали бы тот же эффект, как и ионы в области ПК. Требуемая ур-нием линейная зависимость между $\lg C_k$ и z катионов подтверждается опытом, при этом наклон прямых определяется природой золя. Трактовка авторов приводит к простому колич. объяснению правила Шульце — Гарди, исключающему влияние размера коагулирующих ионов. Л. К.

32172. Кинетика коагуляции коллоидного раствора гидроокиси алюминия. Харин С. Е., Тураева В. А., Науч. Зап. Одесск. политехн. ин-та, 1955, **2**, № 1, 87—96

Предложен фотометрич. метод определения радиусов r частиц в бесцветных золях, дисперсная фаза которых состоит из диэлектриков, с использованием составленной ранее (Коллоид. ж., 1935, **1**, 62) таблицы зависимости показателя степени длины волны в ур-нии рассеяния света от r. Этим методом изучена кинетика медленной коагуляции диализованных и недиализованных золей гидроокиси Al при добавлении к ним р-ров NH_4OH, NaCl и K_2SO_4 различных конц-ий. Показано, что для золей с начальным r = 50—80 $m\mu$ рост частиц во всех случаях протекает сначала быстро, затем резко замедляется и при r = 150—160 $m\mu$ практически прекращается. Золи с такими крупными частицами неустойчивы и в дальнейшем коагулируют с выпадением осадка. И. Г.

32173. Заряд и устойчивость коллоидов. Часть XX. Влияние неэлектролитов. Чаттерджи, Тевари (Charge and stability of colloids XX. Effect of non-electrolytes. Chatterji A. C., Tewari P.), Kolloid-Z., 1955, **143**, № 3, 172—174 (англ.; рез. нем.)

Изучено сенсибилизирующее и защитное действие нормальных спиртов от метилового до *н*-гексилового на диализованный золь металлич. Au, полученного формальдегидным методом. В качестве коагулирующего электролита применялся $BaCl_2$, действие которого оценивалось по изменению коэфф. абсорбции света. Изученные спирты стабилизировали золь, за исключением этанола, который оказывал сенсибилизирующее действие. Аналогичное влияние спиртов авторы наблюдали на золе Se (Часть XIX, РЖХим, 1956, 12589). Из полученных данных сделан вывод о том, что диэлектрич. проницаемостью неэлектролитов нельзя объяснить их сенсибилизир. или защитное действие. Л. К.

32174. Адгезия фосфорных экранов, нанесенных из силикатного раствора. Смит (Adhesion of silicate-settled phosphor screens. Smith Mervyn L.), J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 6, 271—288 (англ.)

Разработан метод для оценки величины адгезии (A) частиц люминофора (I) к экрану электроннолучевой трубки в разб. силикатном р-ре, содержащем K^+ или Ca^{2+}. A характеризуется наибольшим расстоянием от слоя I до спец. пипетки, на котором I еще смывается струей р-ра. Для получения абс. значений A калибруют прибор, смывая струей слои стеклянных шариков разного веса. Прилипание частиц I к стеклу обусловлено образованием геля (ОГ) силиката в присутствии электролитов. В течение первых 20—60 мин. $\lg A$ линейно растет со временем t. Кинетика ОГ характеризуется наклоном прямой ($\lg A, t$) — «показателем прилипания» (ПП). Конц-ия SiO_2 и pH р-ра мало влияют на ПП. lg ПП линейно растет с lg молярного отношения катиона и SiO_2 в р-ре. Для получения того же ПП достаточна конц-ия Ca^{2+} в 500—600 раз меньшая, чем K^+; при совместном применении Ca^{2+} и K^+ действуют аддитивно. Влияние аниона добавляемой соли незначительно. По мере завершения ОГ на границе частица/стекло скорость роста A замедляется и A достигает максим. значения порядка 0,4 *дн* во всех р-рах. Мелкие (<11 μ) частицы I при малых отношениях Ca^{2+} (K^+) : SiO_2 в р-ре плохо пристают к стеклу; при увеличении этого отношения до некоторой крит. величины A резко возрастает. При большом избытке электролита A уменьшается из-за ОГ в массе р-ра. С ростом т-ры от 23 до 30° A возрастает вдвое. Для оценки прочности экрана после высушивания применен метод сдувания I сжатым воздухом. Показано, что A сухих частиц растет с увеличением конц-ии SiO_2 в р-ре и не зависит от содержания электролита в р-ре. Не обнаружено зависимости между величиной A слоя I под р-ром прочностью экрана после высушивания. И. С.

32175. Улучшение качества сернистых красителей на основе изучения их физико-химических и коллоидных свойств. Александрова Е. М., Ларюшкина В. К., Коллоид. ж., 1955, **17**, № 6, 409—414

Исследованы дисперсность и агрегативная устойчивость ряда сернистых красителей. Показано, что отрицательные качества последних — малая прочность по отношению к мокрому трению, слабая устойчивость по отношению к электролитам, большой процент нерастворимого осадка — являются следствием грубой дисперсности красителей и недостаточной агрегативной устойчивости их р-ров, зависящих от условий технологич. процесса. В частности, установлено резко отрицательное влияние NaCl и положительное влияние диспергатора НФ и смачивателя НБ. И. Г.

32176. Химия малых концентраций. IX. Опыты с цинком. Швайцер, Бишоп. X. Дальнейшие наблюдения над иттрием. Швайцер, Скотт. XI. Адсорбция ионов сульфата и скандия. Швайцер, Бомар (Studies in low concentration chemistry. IX. Some investigations on zinc. Schweitzer George, Bishop Wm. N. X. Further observations on yttrium. Schweitzer George K., Scott Harrison E. XI. The adsorption of sulfate and scandium ions. Schweitzer George K., Bomar Martin R.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 17, 4321—4323; 1955, **77**, № 10, 2753—2755; № 17, 4528—4531 (англ.)

Сообщение IX. С применением Zn^{65} в качестве радиоактивного индикатора изучены р-ры $ZnCl_2$ при конц-иях $C = 10^{-6}$, 10^{-4}, 10^{-2} *M* и показано, что они не обладают типичными радиоколлоидными свойствами. Р-ры $ZnCl_2$, содержащие 0,01 *M* HCl, доводили до различных pH, прибавляя HCl или NaOH, центрифугировали при ускорении 25000 *g* и определяли оставшуюся конц-ию Zn^{2+}. При всех C произведение растворимости $[Zn^{2+}][OH^-]^2 \approx 10^{-17}$, при всех pH процент осажденного Zn^{2+} растет с ростом C. Процент экстракции Zn^{2+} ацетилацетоном из водн. р-ров при pH 0,0—8,5 также почти не меняется с C. При pH 1,0—5,0 Zn^{2+} не осаждается из 10^{-6} *M* р-ра на Pt-фольге; с ростом pH от 5,0 до 9,0 осаждение на Pt линейно растет до 18%. Осаждение Zn^{2+} на Pt завершается за 25 мин. и, повидимому, связано с адсорбцией нерастворимой гидроксоформы. И. С.

Сообщение X. Изучена осаждаемость Y при центрифугировании р-ров его хлорида (меченного Y^{90} — дочерним продуктом Sr^{90}) при конц-иях Y 10^{-2}—10^{-8} *M*, в зависимости от pH в пределах 0—12. Подтверждены прежние наблюдения (РЖХим, 1955, 45618), что при очень низких конц-иях Y образует гидроксо-формы катионов и их агрегаты и что с ростом конц-ии Y число связанных с этими агрегатами ионов OH^- возрастает, но относительная осаждаемость уменьшается, в противоречии с принципом произведения растворимости. Параллельно определялась экстрагируемость Y из таких же р-ров ацетилацетоном и найдено, что она мало зависит от конц-ии Y в пределах 10^{-5}—10^{-8} *M*; влияние конц-ии сказывается лишь у 10^{-2} *M* р-ра. Адсорбируемость Y на угле норит-A

сильно возрастает с pH вследствие уменьшения числа ионов H^+, занимающих адсорбционные места на поверхности угля, и легкой адсорбируемости гидроксоформ ионов. Эксперим. точки хорошо ложатся на изотерму Фрейндлиха.

Сообщение XI. Адсорбция SO_4^{2-}, меченного S^{35}, из р-ров Na_2SO_4 при конц-иях *c* 10^{-8}—10^{-6} *M* исследовалась на ряде нерастворимых солей и окислов и на активном угле. Адсорбционное равновесие устанавливается обычно за 15 мин., но на $BaCrO_4$ и ZnS нарастание адсорбции наблюдается за 300 мин. На Ag_2S, напротив, наблюдается снижение первоначальной адсорбции после длительного перемешивания с р-ром. На большинстве адсорбентов адсорбция уменьшается с ростом pH. Изотерма адсорбции SO_4^{2-} на быстро сорбирующих в-вах, в частности на угле норит-А, линейна; отклонения от линейности наблюдаются лишь при $c \geqslant 10^{-5}$ *M*. Адсорбция Sc^{3+}, меченного Sc^{46}, из 10^{-6} *M* р-ра в HCl и $HClO_4$ на активном угле в билогарифмич. координатах линейно падает с конц-ией к-ты от 0,01 до 1 *M*. Изотерма адсорбции из 0,1 *M* $HClO_4$ в пределах конц-ий Sc^{3+} от 10^{-4} до 10^{-6} обнаруживает отклонения от линейности. Возможно, здесь сказывается влияние гидролиза с образованием $Sc(OH)_n^{(3-n)+}$ ионов. Сообщение VIII см. РЖХим, 1955, 45618. В. А.

32177. Теория нематической фазы и строение митотического веретена. Айзенберг (On the theory of the nematic phase and its possible relation to the mitotic spindle structure. Isenberg Irvin), Bull. Math. Biophys., 1954, 16, № 1, 83—86 (англ.)

Метод Онзагера применен к теоретич. исследованию нематич. состояния. Показано, что тип перехода изотропной фазы в анизотропную может быть определен из симметрич. свойств молекул. Кратко обсуждена связь между нематич. состоянием и строением митотич. веретена. Н. Ф.

32178. Некоторые возможные фазовые переходы в разбавленных коллоидных растворах. Зиммер (Some possible phase transitions in dilute colloidal solutions. Zimmer L. T.), Bull. Math. Biophys., 1955, 17, № 1, 51—61 (англ.)

В развитие работы Айзенберга (см. пред. реф.) рассмотрено 2 спец. случая взаимодействия анизометрич. частиц. Показано, что при асимметричном потенциале взаимодействия с увеличением конц-ии возможен непрерывный переход 2-го рода из неупорядоченного в нематич. (частично ориентированное) состояние. При этом значения конц-ий, в которых фазы существуют, и крит. конц-ий выражены простым образом через константы взаимодействия, входящие в ур-ние для потенциала. В случае симметричного потенциала с увеличением конц-ии возможны 3 перехода: 1) неравновесный прерывный переход в нематич. состояние, 2) непрерывный переход 2-го рода в не-нематич. состояние и 3) равновесный переход 1-го рода в такое же состояние путем смешения или коацервации. Переход 1) приводит к самому устойчивому состоянию. С. Ф.

32179. Коллоидная химия фосфатидов. I. 1. Некоторые свойства суспензий яичного фосфатида. 2. Превращения в системах, коацервированных спиртами. IIA, IIB. 1. Превращения суспензий яичного фосфатида в О-коацерваты, упруго-вязкие системы и неупругие растворы. 2. Единство коллоидной химии анионных, катионных и амфотерных электролитов с длинной цепью. Бюнгенберг-де-Йонг, Баккер, Андриесе (Contributions to the colloid chemistry of phosphatides. I. 1. Some properties. of egg-phosphatide suspensions. 2. Transformation in coacervated systems by alcohols. IIA, IIB. Transformation of egg-phosphatide suspensions into O-coacervates, elastic-viscous systems and non-elastic solutions. 2. Unity in the colloid chemistry of anionic cationic, and amphoionic long chain electrolytes. Bungenberg de Jong H. C., Bakker A. de, Andriesse D.), Proc. Koninkl. nederl. akad. wetensch., 1955, B58, № 4, 238—265 (англ.)

Сообщение I. Изучены колл. свойства суспензий (С) лецитина (I). Растворенный в эфире яичный I очищали от жиров и других примесей осаждением ацетоном и суспендировали в дистилл. воде. С содержат полужидкие, большей частью сферич. частицы диам. до 15—30 μ, обладающие двулучепреломлением. С с pH ≈ 6 устойчивы в течение недели и более. Изоэлектрич. точка С pH 3,0. В области pH 2,8—3,5 С флоккулируют, причем частицы сохраняют сферич. форму. При pH 1,1—2,5 наиболее крупные частицы флоккулята деформируются и напоминают миелиновые трубки. Прибавление $CaCl_2$ в конц-ии 2—12 *мэкв/л* также вызывает флоккуляцию, при конц-ии $CaCl_2 > 25$ *мэкв/л* наблюдается миелинизация. С I обладают слабой упругостью: если остановить вращающийся стакан с С, движение последней прекращается за время *t* и сменяется на медленное движение в обратном направлении. Авторы принимают величину $1/t$ за меру упругости С. При прибавлении $CaCl_2$ упругость С проходит через максимум при конц-ии $CaCl_2$, не совпадающей с конц-ией перемены знака электрофореза. Если осадить Ca^{2+} оксалатом, упругость С вновь уменьшается; NaCl не увеличивает упругости I. При добавлении к С нормальных спиртов C_4—C_7 образуются Р-коацерваты (Bungenberg de Jong H. G., Heer L. J. de, Proc. Koninkl. nederl. akad. wetensch., 1949, 52, 783). Спирты C_8—C_{10} вызывают коацервацию лишь в смеси с этанолом. Проведено последовательное сравнение свойств колл. р-ров детергентов и «гидрозолей» фосфатидов, изученных ранее (Bungenberg de Jong H. G., Westerkamp R. F., Biochem. Z., 1932, 248, 335). Колл. частицы гидрозолей представляют собой субмикроскопич. комочки смектич. фазы, а С I, сенсибилизированные органич. неэлектролитами, являются Р-коацерватами.

Сообщения IIA, II B. В присутствии 1—1,4 *M* салицилата натрия (II) С I превращаются в О-коацерваты, при 1,5—1,7 *M* — в прозрачные вязкоупругие р-ры и при 1,8—2,0 *M* — в прозрачные неупругие р-ры. На кривой зависимости упругости от конц-ии II c_{II} имеется максимум. Повышение т-ры от 2 до 40° уменьшает высоту этого максимума и сдвигает его в сторону больших c_{II}. Так же сдвигается и предел коацервации. Нормальные спирты уменьшают высоту максимума упругости. Спирты C_1—C_8 сдвигают его в сторону меньших c_{II}, а спирты C_9—C_{10} — в сторону больших c_{II}. Как показано ранее, для получения смектич. фазы из р-ра детергента, напр. олеата K, к нему надо прибавить столько KCl, чтобы ионы K^+ полностью заняли COO^--группы мицеллы. При меньшей конц-ии KCl олеат K дает О-коацерваты, затем вязкоупругие р-ры и неупругие р-ры. В отличие от детергентов фосфатиды, благодаря их амфифильной природе, образуют смектич. фазы сразу при растворении в воде. Переход от них к О-коацерватам и т. д. под влиянием II объясняется связыванием салицилатиона четвертичными аммониевыми группами фосфатидов. И. С.

32180. Физико-химическое изучение гетерополикислот. Бейкер, Лайонс, Сингер (Some physical chemical studies with heteropoly acids. Baker Melvin C., Lyons Philip A., Singer S. J.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 10, 1074—1076 (англ.)

С целью проверки ур-ния Сведберга для расчета мол. веса M по постоянной седиментации в ультрацентрифуге s, коэфф. диффузии D и парц. уд. объему $\overline{V}$ $M = RTs/(1 - \overline{V}\rho) D$ (1), определены s, D и $\overline{V}$ гетерополикислот: фосфорновольфрамовой к-ты $H_7PW_{12}O_{42} \cdot 3H_2O$ (I) и фосфорномолибденовой к-ты $H_7PMo_{11}O_{39} \cdot 5H_2O$ (II). Для I в ацетатном буфере pH 4,58 с ионной силой 0,2 рассчитанный по (1) $M = 2{,}86 \cdot 10^3$, т. е. близок к формульному мол. весу аниона $PW_{12}O_{42}^{7-}$. Для II в тех же условиях $M = 1{,}69 \cdot 10^3$. Отношение коэфф. трения f/f_0 для I равно 1,2. Авторы считают, что I присутствует в р-ре только в виде анионов $PW_{12}O_{42}^{7-}$, р-р II, вероятно, содержит кроме аниона $PMo_{11}O_{39}$ и некоторые продукты его разлож. И. С.

32181. Изменение тонкой структуры коллагена при набухании в парах воды. Зайдес А. Л., Науч.-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-та кож.-обув. пром-сти, 1955, сб. **24**, 51—57

См. РЖХим, 1955, 34210.

32182. Исследование кинетики реакций монокальцийфосфата в гелях. Демолон, Мюллер (Étude cinétique des réactions du phosphate monocalcique dans des gels. Demolon Albert, Muller Jean), C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 18, 1753—1756 (франц.)

Исследованы р-ции, происходящие при диффузии монофосфатов кальция (I) в различных гелях с целью характеристики различных образований, возникающих в почве при внесении в нее растворимых фосфатов. В середину геля агар-агара (с добавкой растворимых солей Ca, нитратов Fe или Al), алюмосиликагеля или ферросиликагеля, помещался шарик, содержащий навеску I. Наблюдения проводились при различных pH среды, иногда в присутствии гуминовых к-т. Через 8 дней определялось кол-во P_2O_5 (II), перешедшее в гель и растворимое в воде, 1%-ной CH_3COOH и 2%-ной H_2SO_4. Значительные кол-ва II существуют продолжительное время в гелях в водорастворимой форме. Особенно благоприятной оказалась область pH 5,6—7,3. Присутствие полуторных окислов Fe способствует фиксации II. Если Fe связано гуминовыми к-тами или находится в виде силикатного комплекса, его влияние уменьшается. М. Б.

32183. Изучение образования пены в морской воде. Механизм разрушения пузырьков и их распределение по размерам в слое пены на морской воде. Абэ (A study on the foaming of sea water. On the mechanism of the decay of bubbles and their size distribution in foam layer of sea water. Abe Tomosaburo), Papers Meteorol. and Geophys., 1955, 5, № 3—4, 240—247 (англ.)

Распад пузырьков в пене, образующейся на поверхности морской воды, подчиняется ур-нию кинетики р-ции первого порядка с константой K. По графику ($\lg K$, $1/T$) рассчитана энергия активации распада A. A растет с ростом конц-ии Cl^-, проходит через максимум при конц-ии $\sim 2\%$ и затем уменьшается. При получении пены подводимая извне энергия расходуется на образование поверхности раздела воздух/р-р и статистически распределяется между пузырьками. Статистич. методом выведено ур-ние распределения размеров пузырьков, удовлетворительно согласующееся с эксперим. данными. И. С.

32184. Образование четок в эмульсиях в электрическом переменном поле как релаксационный эффект. Штауфф (Perlschnurbildung von Emulsionen im elektrischen Wechselfeld als Relaxationseffekt. Stauff J.), Kolloid-Z., 1955, **143**, № 3, 162—171 (нем.)

Микроскопически изучен электрофорез фракционированных центрифугированием эмульсий (Э) парафинового масла в воде в переменном электрич. поле (П) и образование из них четок из капелек (К). Положительно заряженные Э были стабилизированы холестерином и иодидом гексадецилтриметиламмония, отрицательно заряженные — гексадецилсульфатом Na. При напряжении 200—225 *в/см* и частотах 20—500 *гц* амплитуда колебаний обратно пропорциональна частоте, т. е. подвижность К остается постоянной. При более высоких напряжениях возникают четки как в направлении П, так и перпендикулярно П. При применении изоэлектрич. желатины в качестве эмульгатора электрофорез и агрегирование К не обнаруживаются. Установлено, что энергия притяжения между К пропорциональна квадрату силы П и пятой степени радиуса К, но уменьшается с увеличением частоты колебаний. Для объяснения сил, вызывающих агрегирование К в направлении П, предложена гипотеза, основанная на взаимодействии диполей, возникающих под влиянием поляризации ионных атмосфер на К. Гипотеза позволяет описать полученные зависимости и определить время релаксации ионных облаков. Агрегирование К перпендикулярно направлению П автор сводит к действию гидродинамич. сил. Л. К.

32185. Распределение по размерам жировых шариков в молоке и сливках. Фавстова В. Н., Влодавец И. Н., Коллоид. ж., 1955, **17**, № 6, 456—464

С помощью микрофотографий разл. молока изучено распределение размеров жировых капелек (ЖК), для которого предложено ур-ние $\nu = 1 - \exp(-\delta^2/\delta_0^2)$ (1), где δ_0 — характеристич. диаметр, значения которого варьируют от 2,48 до 3,18 μ, ν — относительное число ЖК с диаметром $\leqslant \delta$. Распределение размеров ЖК в сливках после сепарирования представляет собой наложение двух распределений: первое (со статистич. весом 0,9 — 0,996) соответствует распределению в исходном молоке, а второе (со статистич. весом 0,1—0,0034) отличается значительно бо́льшим характеристич. диаметром (7,03 — 9,63 μ). И. Г.

32186. Метод определения фазовых изменений воды в грунтах. Редозубов Д. В., Коллоид. ж., 1955, **17**, № 2, 147—148

При введении в грунт Cu и Zn-электродов между ними возникает э. д. с. 0,7—0,8 *в* благодаря грунтовому р-ру. Этот факт использован для упрощения измерительной схемы при определении фазового состояния воды в грунте методом измерения электросопротивления, поскольку источник тока может быть заменен парой электродов. По резкому падению (росту) силы тока в цепи, включающей погруженные в грунт электроды, можно судить о промерзании (оттаивании) грунта, а почти полное отсутствие тока указывает на то, что вода в грунте находится в твердой фазе. Приведены полученные при эксперим. проверке метода кривые зависимости силы тока и сопротивления от т-ры в интервале от +3 до —11° для песка и покровного суглинка. О. Г.

32187. Суспензии в неводной среде. Кулманс (Suspensions in non-aqueous media. Koelmans H.), Philips Res. Repts, 1955, **10**, № 3, 161—193 (англ.; рез. франц., нем.)

Теоретическое исследование вопроса о стабильности грубых ($> 1\mu$) суспензий (С) в средах с очень низкой диэлектрич. проницаемостью (ε) приводит к выводу, что значительного стабилизующего эффекта можно ожидать только от достаточной величины заряда и ζ-потенциала частиц, а не от наличия на их поверхности слоев неионогенных поверхностно-активных в-в (ПАВ). Измерения времени осаждения С Fe_2O_3, Al_2O_3, $BaSO_4$, SiO_2, TiO_2, $CaCO_3$, HgS, графита и металлич. Se в ксилоле ($\varepsilon = 2{,}3$) подтверждают, что

ионогенные ПАВ повышают стабильность С, а неионогенные заметным стабилизирующим действием не обладают. Поведение С в полярных средах исследовано в связи с электрофоретич. осаждением. Показано, что частички С под влиянием поля лишь концентрируются вблизи электрода, а образование адхерированного слоя вызывается флоккуляцией под действием электролита, образующегося в результате электродной р-ции. В. А.

32188. **Радиоизотопный метод определения отложения угля на хлопке. Фансалкар, Волд** (A tracer method for determination of deposition of carbon on cotton. Phansalkar Achyut K., Vold Robert D.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 9, 885—888 (англ.)

Описано применение радиоизотопной методики для колич. определений степени загрязнения хлопчатобумажных тканей и их отмывания детергентами. Исследовано осаждение на ткани частиц угля из чисто водн. суспензий и в присутствии додецилсульфата Na. Радиоиндикатором служил препарат $Zr — Nb^{95}$. Результаты сравнены с полученными оптич. способом (Kubelka P., Munk F., Z. tech. Physik, 1931, 12, 593). Найдено, что в принятых условиях опыта оптич. метод дает неправильные результаты, очевидно, вследствие нарушений в распределении размеров частиц, вызванных влиянием переменных конц-ий детергента. В. А.

32189. **Фотоэлектрический метод исследования распределения размеров частиц осадков. Красногорская Н. В.**, Изв. АН СССР, сер. геофиз., 1955, № 6, 529—537

С помощью «каплемера» измерены электрич. заряды и размеры капель в ливневых дождях, выпавших из внутримассовых или фронтальных кучево-дождевых облаков. Принцип действия прибора основан на том, что попавшая в прибор капля рассеивает свет от искусствен. источника и одновременно индуцирует электрич. заряд в измерительном кольце. По импульсам фотоэлектрич. и индукционного токов оцениваются размер и заряд капли. Исследованные дожди содержат как заряженные капли обоих знаков, так и незаряженные капли. Результаты одновременных измерений структуры дождя при помощи каплемера и известного метода отпечатков на фильтровальной бумаге находятся в удовлетворительном согласии. И. Г.

32190. **Рост угольных дендритов в пламени. Зайцева Л. С., Твердохлебов В. И.**, Ж. техн. физики, 1955, 25, № 11, 1910—1913

Изучено образование угольных дендритов (Д) в пламенах смесей C_2H_2-воздух и C_2H_2-CO_2 разного состава при наложении электрич. поля с помощью электродов из различных материалов и различной формы. Показано, что независимо от материала электродов при наложении электрич. поля с напряжением >50 *в* рост Д возможен на обоих электродах при условии помещения их в светящуюся часть пламени. Рост Д на аноде зависит от соотношения между размером охлажденной области (a_0) (где тормозится образование угольных частиц) и размером прианодной области (a_2) (где разность конц-ий положительных и отрицательных ионов равна 0) и при $a_2 < a_0$ прекращается. Добавка в пламя солей щел. металлов тормозит рост Д. И. Г.

32191 Д. **Образование и поведение упорядоченных аниотропных гелей полиуроновых кислот. Андерсен** (Bildung und Verhalten geordneter, aniotroper Gele von Polyuronsäuren. Andersen Gerrt. Diss. Phil. F., Kiel, 1954, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 17, 1222 (нем.)

32192 Д. **Соотношение кажущейся и истинной концентрации при разделении коллоидных ионов микроэлектрофорезом. Хертель** (Über das Verhältnis der apparenten zu den wahren Konzentrationen beim Trennen von Kolloidionen im Mikroelektrophoresegerät. Hertel Hans Ulrich. Diss., Bonn, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, B, № 19, 1586 (нем.)

32193 Д. **Исследование коагуляции гидроокисей алюминия и железа, образующихся при гидролизе солей. Гороновский И. Т.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т общ. и неорган. химии АН УССР, Киев, 1955

См. также: Св-ва золей 31673; 10351Бх. Структурно-механич. св-ва 32669—32672; 10355Бх. Полиэлектролиты 32666—32668. Оптич. св-ва 32664, 32665

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

32194. **Номенклатура неорганических соединений. Бюхнер** (De anorganisch chemische nomenclatuur. Buchner E. H.), Chem. weekbl., 1955, 51, № 45, 800 (голл.)

См. РЖХим, 1955, 42776.

32195. **Явление вторичной периодичности в группе элементов щелочно-земельных металлов. Бергман А. Г., Бычкова Н. А.**, Ж. общ. химии, 1955, 25, № 6, 1041—1043

Отмечено, что вторичная периодичность свойств элементов группы щел.-зем. металлов проявляется в способности этих элементов образовывать различное кол-во силикатных соединений. В системах с участием Mg и Sr образуется только по 2 соединения, а в системах с участием Ca и Ba — по 4 соединения. Аналогичное явление имеет место при образовании двойных солей хлоридов щел.-зем. металлов с KCl: $MgCl_2$ и $SrCl_2$ образуют по 2 типа двойных солей, в то время как $CaCl_2$ и $BaCl_2$ только 1 тип. Однако, в этом случае, в противоположность образованию силикатов, большей активностью обладают Mg и Sr. В. А.

32196. **О некоторых новых реакциях для очистки титана. Сринивасан, Фридман. Ответ Рамамуртхи** (On some new reactions for refining titanium. Srinivasan R., Friedman Haroldy L., Reply. Ramamurthy S.), Scient. and Industr. Res., 1955 (B—C) 14, № 6, B312—B313 (англ.)

Построены диаграммы зависимости равновесных давлений O_2 от т-ры в системах Ti—TiO_2, Ti—TiO, Al—Al_2O_3 и давлений Cl_2 в системах Al—AlCl—$AlCl_3$ и Ti—$TiCl_2$—$TiCl_3$—$TiCl_4$. Термодинамич. соотношения показывают неприменимость предложенного ранее (Ramamurthy S., J. Sci. industr. Res., 1952, B11, 545) метода алюминотермич. восстановления TiO_2 и селективного хлорирования получаемых Ti-Al-сплавов. Рамамуртхи в ответе указывает, что в сплавах Ti-Al, содержащих до 37% Ti, последний содержится в виде интерметаллич. соединения $TiAl_3$, что следует учитывать при термодинамич. рассмотрении процесса. И. С.

32197. **К химии ниобия и тантала. XIV. Новый путь препаративного разделения смесей ниобия и тантала. Шефер, Йори** (Beiträge zur Chemie der Elemente Niob und Tantal. XIV. Ein neuer Weg zur präparativen Zerlegung von Niob-Tantal-Gemi-

schen. Schäfer Harald, Jori Margot), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1954, **277**, № 6, 341—348 (нем.)

Навеска препарата (1 *г*), представлявшего собой твердый р-р Ta_2O_5 (I) и Nb_2O_5 (II) нагревалась 6 час. в токе влажного H_2 при 1000° ($p\,H_2 \approx 740$ *мм* рт. ст., $p\,H_2O = 0{,}03$ *мм* рт. ст., скорость пропускания газовой смеси 12—15 *л/час*). Так как II восстанавливается значительно легче, чем I, то образовывавшаяся смесь TaO_2 и NbO_2 обогащалась Nb. Продукт р-ции нагревался с 90 *мл* 80%-ной H_2SO_4 при 200° в течение 1 часа, после чего нерастворимый остаток I и II, обогащенный I, отфильтровывался. Образец, первоначально содержавший 51,3% I и 48,7% II, после такой обработки имел 6,2% I в нерастворимом остатке и 83% I в смеси I и II, осажденной из р-ра в H_2SO_4. Часть XIII см. РЖХим, 1956, 25092. Н. А.

32198. О кислом сульфиде кадмия $Cd(SH)_2$. Хаушильд, Глемзер (Über Cadmiumhydrogensulfid $Cd(SH)_2$. Hauschild Ulrich, Glemser Oskar), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 23, 624 (нем.)

$Cd(SH)_2$ (I) образуется при взаимодействии кадмийалкилов с избытком H_2S в безводн. C_3H_8 при т-ре ниже —120° по р-ции $CdR_2 + 2H_2S \rightarrow Cd(SH)_2 + 2RH$, где $R = CH_3$, C_2H_5, *изо*-C_3H_7 и т. д. При атмосферном давлении I устойчив при т-ре ниже —50°; выше —40° I разлагается с образованием CdS; в вакууме разложение I начинается уже при —65°. Разложение I можно использовать для получения чистого CdS. И. С.

32199. О получении хромата свинца из PbO. II. Брчич (K sintezi svinčenega kromata iz PbO II. Brčič Branko S.), Razpr. Slov. akad. znan. in umetn. Razred mat., fiz. in tehn. vede, 1954, **A6**, № 1, 3—13 (хорв.; рез. нем.)

В развитие предыдущих работ (Zb. prir. društva, 1941, **2**, 32; Kolloid-Z., 1942, **98**, 82) исследованы условия получения $PbCrO_4$ из различных образцов PbO и расплава CrO_3. Автор считает, что различное поведение образцов PbO при синтезе $PbCrO_4$ в гетерог. системе связано как с различной «скоростью растворения» (СР), так и со степенью развития поверхности образцов PbO. По мнению автора, при больших СР и длительном приливании расплава CrO_3 р-ция протекает в основном в р-ре, тогда как при малых СР и всыпании порошка PbO в расплав CrO_3 имеет место в основном топохим. р-ция. М. П.

32200. Простой лабораторный метод получения тетрафторида кремния. Белф (A simple laboratory method for the preparation of silicon tetrafluoride. Belf L. J.), Chemistry and Industry, 1955, № 41, 1296—1297 (англ.)

Для получения чистого SiF_4 рекомендуется процесс: $SiO_2 + 2H_2O + 4HFSO_3 \rightarrow SiF_4 + 4H_2SO_4$. В колбу емк. 250 *мл* помещают 24 *г* силикагеля (содержащего 37,5% H_2O) и после нагревания до 100° по каплям вводят 100 *г* HSO_3F (в течение 15 мин.). Выход SiF_4 за 2 часа при 100° равен 84%. Газ очищается от паров HSO_3F вымораживанием при —78° и конденсируется в ловушке, охлаждаемой жидким O_2. И. Р.

32201. Получение весьма чистого $ZrCl_4$ из щелочных хлороцирконатов. Хорриган (Preparation of high purity $ZrCl_4$ from alkali chlorozirkonates. Horrigan Robert V.), J. Metals, 1955, **7**, № 10, 1118—1120 (англ.)

Безводные сплавленные смеси $ZrCl_4$, NaCl и KCl, содержащие 70—90 вес.% $ZrCl_4$, при нагревании выше т-ры плавления разлагаются. При этом возгоняется весьма чистый $ZrCl_4$, содержащий не более 25—200 частей на миллион примесей. При 500—600° выход чистого $ZrCl_4$ 62,5—64,0%. Построены фазовые диаграммы систем $NaCl - ZrCl_4$ и $KCl - ZrCl_4$. В системе $NaCl - ZrCl_4$ найдены соединения $4NaCl \cdot ZrCl_4$ и $NaCl \cdot ZrCl_4$ и эвтектики при 510, 360° (74 вес.% $ZrCl_4$) и 314° (86,9 вес.% $ZrCl_4$). В системе $KCl - ZrCl_4$ образуются соединения $4KCl \cdot ZrCl_4$ и $KCl \cdot ZrCl_4$ и эвтектики при 510, 240 и 215° (88 вес.% $ZrCl_4$). Для тройных смесей $NaCl - KCl - ZrCl_4$ при вес. отношении 12,5 : 12,5 : 75 т. пл. 240°, при отношении 25 : 25 : 50 т. пл. 580°. И. С.

32202. Новый лабораторный способ получения пятихлористого фосфора хлорированием красного фосфора в четыреххлористом углероде. Булашевич Е. А. (五氯化磷的新製備法. 布拉舍維奇 E. A.), 化學世界. Хуасюэ шицзе, 1955, № 11, 534 (кит.) См. РЖХим, 1955, 48703.

32203. О получении и пиролизе мышьякового ангидрида. Герен (Sur la préparation et la pyrolyse de l'anhydride arsénique. Guérin Henri), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 11-12, 1536—1538 (франц.)

Для получения As_2O_5 600 *г* As_2O_3 окисляют действием 1200 *г* HNO_3 ($d = 1{,}35$); скорость р-ции сначала регулируют умеренным нагреванием или охлаждением ледяной водой, затем т-ру постепенно повышают до кипения и р-р кипятят до обесцвечивания. Р-р выпаривают в чашке на водяной и на песчаной бане, не допуская перегрева выше 350°; продукт содержит $\geqslant 99{,}5\%$ As_2O_5. При нагревании As_2O_5 в воздухе и в вакууме отщепление O_2 начинается только выше 400°. И. Р.

32204. Существование свободной хлористой кислоты. Леви, Курти (Sulla reale esistenza dell'acido cloroso libero. Levi Giorgio Renato, Curti Renato), Ricerca scient., 1953, **23**, № 10, 1798—1801 (итал.)

Исследованы коэфф. распределения ClO_2 между H_2O и CCl_4 в присутствии и в отсутствие H_2O_2 в водн. фазе. На основании полученных результатов выведено ур-ние: $2ClO_2 + H_2O \rightarrow 2HClO_2 + O_2$. Образование к-ты доказывается промежуточным осаждением ее Ва-соли из исследуемого р-ра. Константа диссоциации $HClO_2$ при 18°, определенная из измерений э. д. с., равна $3 \cdot 10^{-6}$. Существование кислых солей типа KHF_2 показано на примере растворимых нейтр. хлоритов. Взаимодействие свободной $HClO_2$ с нерастворимыми карбонатами ряда металлов сопровождается образованием хлоритов. М. П.

32205. Лабораторное получение OsO_4. Кубис (Laboratórna príprava kyslienika osmičelého (osmiumtetroxydu) OsO_4. Kubis J.), Bratisl. lekar. listy, 1955, **2**, № 7, 408—411 (словац.; рез. русс., нем., англ., франц.)

Для получения OsO_4 навеску металлич. Os помещают в одно из колен изогнутой трубки, через которую пропускают сухой O_2 при нагревании в пламени горелки. Образовавшийся OsO_4 конденсируется в другом колене трубки, опущенном в лед. В. С.

32206. Летучие окисел и силицид платины. Картер, Ричардсон (Volatile platinum oxide and silicide. Carter R. E., Richardson F. D.), Research, 1954, **7**, № 1, 83—85 (англ.)

С применением Pt^{197} исследовался процесс перехода металлич. Pt в газовую фазу при высоких т-рах. Установлено, что в присутствии O_2 и Si при 1200° имеют место значительные потери Pt, тогда как в отсутствие O_2 и Si эти потери ничтожно малы и могут быть обусловлены следами кислорода, адсорбированного на Pt. Скорость перехода Pt в газовую фазу в атмосфере O_2 приблизительно пропорциональна $(p\,O_2)^{0{,}85}$. Авторы считают, что Pt переходит в газовую фазу в виде окисла и силицида. Г. Н.

32207. О галогенидах ртути. X. Изучение оксихлорида двухвалентной ртути $HgCl_2 \cdot Hg(OH)_2 \cdot 2HgO$.

Вейсс, Нагорсен, Вейсс (Zur Kenntnis des Quecksilber (II)-oxychlorids $HgCl_2 \cdot Hg(OH)_2 \cdot 2HgO$ (Über Quecksilberhalogenide X.). Weiss Armin, Nagorsen Günter. Weiss Alarich), Z. Naturforsch., 1955, **10b**, № 9, 537—539 (нем.)

Для получения оксихлорида 2-валентной ртути (I) к насыщ. на холоду р-ру 1,8 моля $HgCl_2$ прибавляли суспензию 1 моля свежеприготовленной HgO в 200 *мл* воды. Через 3—5 мин. светложелтый осадок I отфильтровывали, промывали водой и сушили в темноте. I образуется также в виде крупных кристаллов при обработке конц. р-ра $HgCl_2$ катионообменником батавитом в Mg-форме. Состав I соответствует ф-ле $HgCl_2 \cdot Hg(OH)_2 \cdot 2HgO$; при увеличении т-ры и конц-ии $HgCl_2$ содержание H_2O в I уменьшается, и оксихлорид содержит больше HgO и меньше $Hg(OH)_2$. В присутствии HCl ион OH^- в I частично замещается на Cl^- до состава $HgCl_2 \cdot Hg[(OH)_{0,8}Cl_{1,2}] \cdot 2HgO$. Плотность I равна 7,98. I кристаллизуется в моноклинной системе с параметрами: a 6,77 + 0,01, b 6,94 + 0,01, c 8,26 + 0,01 A, β 90,0°, ф. гр. C^1_{2h}— $P2/m$. На свету I темнеет. Часть VIII см. РЖХим, 1956, 25393. И. С.

32208. К вопросу о химических соединениях бора с кремнием. Самсонов Г. В., Латышева В. П., Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 3, 499

Проведены опыты по получению B_3Si и B_6Si (Moissan H., Stock A., C. r. Acad. sci., 1900, **131**, 139) из элементов (спеканием смесей порошков B и Si горячим прессованием при 1600—1800°) и магниетермич. восстановлением смесей борного ангидрида и кварца (в атмосфере Ar с последующей отмывкой продуктов восстановления от MgO). Обоими методами получен только B_3Si, обладающий тетрагональной решеткой с параметрами: a 2,829 ± 0,007, c 4,765 ± 0,013A, $n = 1$. Уд. в. B_3Si равен 2,41—2,49; микротвердость 5352±167 *кг/мм²* (при нагрузке 30 *г*). В. Ш.

32209. К вопросу о кислородных соединениях титана. Богородицкий Н. П., Зеленкова И. Е., Прохватилов В. Г., Фридберг И. Д., Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 4, 543—545

Спеканием тонких порошков TiO_2, кварцевого песка, Al_2O_3, $BaCO_3$ и мрамора при 1200—1450° получены алюмотитанаты и силикотитанаты состава $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2TiO_2$(I), $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2TiO_2$ (II), $BaO \cdot SiO_2 \cdot TiO_2$ (III), $CaO \cdot SiO_2 \cdot TiO_2$ (IV). Диэлектрич. проницаемость I—IV при радиочастотах равна соответственно 28, 24, 18 и 36; плотность 4,06; 4,85; 4,25 и 3,50; т-ра спекания ~1400, ~1450, ~1200 и ~1250°; tg угла диэлектрич. потерь при 20° для I<0,0006, для III и IV ~0,0006. Температурный коэфф. диэлектрич. проницаемости при радиочастотах в интервале 20—80° для I, III и IV равны соответственно —420.10^{-6}, +80.10^{-6} и +300.10^{-6}. Предложена классификация кислородных соединений Ti по принципу хим. состава. И. С.

32210. Изучение сульфидов сурьмы. I. Три аморфных сульфида сурьмы и их дифференциальные термические эффекты. Тан Ю-ци, Шэнь Цзя-шу (銻的硫化物的研究. I. 銻的三種無定形硫化物及其差熱效應. 唐有祺, 沈家樹), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1955, **21**, № 3, 285—302 (кит.; рез. англ.)

Методами дифференциального термич. анализа и экстракции, а также рентгенографическим (порошкограммы) исследованы превращения аморфных сульфидов Sb_2S_3, Sb_2S_4 и Sb_2S_5 при т-рах <250°. При ~220° все 3 соединения образуют кристаллич. Sb_2S_3. Вблизи 160° Sb_2S_5 и Sb_2S_4 дают легко отделимую серу и аморфный Sb_2S_3. Эту р-цию авторы описывают ур-нием: $(1/x)\ S_x \rightarrow (1/8) S_8 + \sim 3$ *ккал.* По мнению авторов, Sb_2S_5 и Sb_2S_4, полученные из $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$, представляют собой соответственно $[Sb_2S_3 + S_\mu + S_\lambda]$ и $[Sb_2S_3 + S_\mu]$. Подтверждением этого является сходство термограмм синтетич. образцов, содержащих 91% аморфной Sb_2S_3 и 9% S_μ, и смеси Sb_2S_5 с Sb_2S_4. Авторы считают, что пентасульфид Бунзена (Bunsen R., Ann., 1878, **192**, 318) представляет собой $[Sb_2S_3 + 2S_\mu]$. М. П.

32211. Монофтороарсенаты и их сходство с сульфатами. Датт, Гупта (Monofluo-arsenates and their analogy with sulphates. Dutt N. K., Gupta A. K.), Current Sci., 1955, **24**, № 6, 193—194 (англ.)

С применением метода, аналогичного описанному для получения монофторофосфатов (Неорганические синтезы, сб. 3, Изд-во ин. лит., 1952, 105 стр.), получен K_2AsO_3F из метаарсената калия и KF. Р-циями двойного обмена между K_2AsO_3F и перхлоратами соответств. металлов получены монофтороарсенаты Na, Co и Cd. И. Р.

32212. О некоторых новых фосфорнокислых соединениях шестивалентных вольфрама и молибдена. Шульц (Über einige neue Phosphorsäureverbindungen des 6-wertigen Wolframs und Molybdäns. Schulz Ingeborg), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1955, **281**, № 1-2, 99—112 (нем.)

Описаны получение и свойства $2MoO_3 \cdot P_2O_5$ (I), $MoO_3 \cdot P_2O_5$ (II), $2WO_3 \cdot P_2O_5$ (III), $WO_3 \cdot P_2O_5$ (IV). Кристаллы I и II образуются при отжиге молибденовофосфорнокислых стекол различного состава при 600°. Гидрат I состава $2MoO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 3H_2O$ (V) получен также при нагревании р-ра 30 *г* MoO_3 в 45 *мл* 81—85%-ной H_3PO_4 с 50 *мл* H_2O и кристаллизации при 100—130°. При комнатной т-ре в течение нескольких недель образуется гидрат I с 6 H_2O. Кислый ортофосфат V кристаллизуется в виде палочек, трудно растворим в холодной воде, в горячей воде дает желтый р-р, обесцвечивающийся при охлаждении, легко растворим в разб. р-ре NH_3. При 150—225° V отдает $2H_2O$, превращаясь в ортофосфат $2MoO_3 \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$. Последняя молекула H_2O отделяется при 225—300°, и V переходит в I по схеме: $(MoO_2)HPO_4 \cdot H_2O \rightarrow (MoO_2)HPO_4 + H_2O$ (при 225°); $2(MoO_2)HPO_4 \rightarrow (MoO_2)_2(P_2O_7) + H_2O$ (при 300°). Пирофосфат I трудно растворим в воде, легко растворим в разб. р-ре NH_3, плавится при 700—720°. При обезвоживании V при 300—500° иногда получается неустойчивая модификация I светлосинего цвета, гигроскопичная, на воздухе переходящая в V. Устойчивая модификация I получается при нагревании неустойчивой формы до 600° или при обезвоживании V, кристаллизуется в виде палочек. II получают нагреванием смеси безводн. MoO_3 и 5-кратного избытка P_2O_5 при 500°. Выше 500° II начинает отщеплять P_2O_5, плавится при 800—850°, трудно растворим в воде и к-тах, быстро растворяется в горячем разб. р-ре NaOH. II представляет собой молибденилполифосфат с PO_3^--анионом с длинной цепью. Для получения чистого III растворяют вольфрамовую к-ту, содержащую 8% воды, в горячей фосфорной к-те. При отношении в р-ре P : W = 4,3 : 1—10,3 : 1 и нагревании до 430—500° выпадает III, образующий после охлаждения и выщелачивания горячей водой белые кристаллы в виде палочек. III плохо растворим в воде, к-тах и р-ре NH_3, медленно растворяется в кипящем 1 н. NaOH, отщепляет P_2O_5 выше 850°, плавится при 1050—1150°. Аналогично II (но при 2-кратном избытке P_2O_5) может быть получен IV, трудно растворимый в воде, к-тах и р-ре NH_3, медленно растворяющийся в горячем разб. р-ре NaOH, плавящийся при 1000—1100°, отщепляя P_2O_5 задолго до начала плавления. Строение III и IV не установлено. Приведены порошкограммы всех полученных в-в. Соединения в системе WO_3— P_2O_5 не изоморфны соответствующим соединениям MoO_3. И. С.

32213. Комплексы роданидов цинка, кадмия, нике-

ля и кобальта с хинолином. Бхассачария, Синха (Quinoline complexes of thiocyanates of zinc, cadmium, nickel and cobalt. Bhattacharya G. C., Sinha P. C.), J. Indian. Chem. Soc., 1953, 30, № 10, 714—716 (англ.)

Комплексы роданидов Zn, Cd, Ni и Co с хинолином (Q) получены растворением роданидов Zn, Cd, Ni и Co в Q при нагревании с последующим выпадением кристаллов при охлаждении. Определены теплоты образования полученных комплексов (в *кал/моль*): $Ni(CNS)_2 \cdot 4Q$ 26,126; $Zn(CNS)_2 \cdot 2Q$ 16,978; $Cd(CNS)_2 \cdot 3Q$ 16,860 и $Co(CNS)_2 \cdot 3Q$ 14,310. Комплексы роданидов 2-валентных металлов с Q более устойчивы, чем соответствующие комплексы сульфатов. Авторы объясняют это пространственным расположением атомов в анионах SO_4^{2-} и CNS^- : так, ион SO_4^{2-} имеет форму тетраэдра, а ион CNS^- линеен, то в процессе кристаллизации ион SO_4^{2-} занимает больший объем, чем CNS^-, вытесняя молекулы Q. Г. Н.

32214. **Спектрофотометрическое и полярографическое исследование сульфитных комплексов меди. Фоффани, Менегус-Скарпа** (Studio spettrofotometrico e polarografico sui complessi solfitici del rame. Foffani Antonio, Menegus-Scarpa Maria), Gazz. chim. ital., 1953, 83, № 12, 1068—1081 (итал.)

В результате спектрофотометрич. и полярографич. исследований р-ров, содерж. ионы Cu^{2+} и SO_3^{2-}, установлено существование комплекса $[Cu(SO_3)_2]^{3-}$. А. Н.

32215. **Изучение хлоридных комплексов кадмия при помощи анионитов. Фомин В. В., Федотова Л. Н., Синьковский В. В., Андреева М. А.,** Ж. физ. химии, 1955, 29, № 11, 2042—2047

Изучено образование хлоридных комплексов Cd путем измерения распределения Cd между анионитом НО в Cl-форме и р-рами KCl. $4-6 \cdot 10^{-3} M$ $CdCl_2$ в 0,8—2,0 *M* KCl взбалтывали несколько суток с анионитом и определяли оставшуюся равновесную конц-ию $Cd(c_{Cd})$ полярографич. методом. Анионит поглощает анион $CdCl_3^-$ по р-ции $RCl + CdCl_3^- \rightleftarrows RCdCl_3 + Cl^-$. Кроме того, в р-ре присутствуют катионы $CdCl^+$ и нейтр. комплексы $CdCl_2$. Коэфф. распределения $K_d = [RCdCl_3]/c_{Cd}$ при конц-иях 0,8; 1,0; 1,2 и 2,0 *M* равен соответственно 28,8±0,9; 28,9±2,3; 29,2±2,5 и 23,2±1,2 и удовлетворительно совпадает с рассчитанным теор. по константам устойчивости комплексов. Изучение комплексообразования с помощью анионитов затрудняется сложностью поддержания постоянной ионной силы р-ра, так как должен присутствовать лишь один анион. И. С.

32216. **Исследование комплексных соединений, содержащих ароматические амины. I. Двуядерные комплексы кадмия, содержащие бихромат-ионы. Генчев** (Изследвания върху комплексни съединения с ароматните амини. I. Кадмиеви двуядрени комплексни съединения от реда на бихроматите. Генчев Мл.), Изв. Хим. ин-т Българ. АН, 1955, 3, 483—493 (болг.; рез. русс., англ.)

Описаны комплексы типа $[(ArNH_2)_3 \equiv Cd - CrO_4 - Cd \equiv (H_2NAr)_3]Cr_2O_7$, где $Ar = C_6H_5$, *n*-$CH_3C_6H_4$, *n*-$CH_3OC_6H_4$. Комплексы получались взаимодействием водн. р-ров $K_2Cr_2O_7$ (или CrO_3) и $Cd(NO_3)_2$ со спирт. р-ром $ArNH_2$. Комплексы растворимы в воде и перекристаллизуются из нее; легко растворимы в ацетоне и практически нерастворимы в других обычных органич. р-рителях. Комплексы устойчивы в щел. среде; в кислой среде происходит окисление ароматич. аминов хромат- и бихромат-ионами. М. П.

32217. **Бромистый дипиридиний-этан и его комплексы с бромистым мышьяком. Попов П. П., Катаев Г. А.,** Тр. Томского ун-та, 1954, 126, 125—128

Конденсацией C_5H_5N и $C_2H_4Br_2$ получен $(C_5H_5NCH_2\text{-}CH_2NC_5H_5)Br_2$ (I)—бесцв. кристаллы, т. пл. 250° (разл.), хорошо растворимые в H_2O, C_2H_5OH и HBr, плохо — в $CHCl_3$. При смешении р-ров I и $AsBr_3$ в HBr образуется, независимо от отношения компонентов и порядка смешения, белый мелкокристаллич. комплекс (II) с отношением $I : AsBr_3 = 3 : 2$, т. пл. 206—216°. При перекристаллизации II из маточного р-ра образуются игольчатые призмы комплекса (III) с отношением $I : AsBr_3 = 1 : 2$, т. пл. 216—218°. Комплексы II и III растворимы в воде (с гидролизом), HBr и спирте. III растворим в C_5H_5N и мало растворим в $CHCl_3$. II и III гигроскопичны; из них более устойчив III. И. Р.

32218. **Спектрофотометрическое исследование некоторых комплексных соединений в растворе. Предварительное сообщение. Окач, Соммер** (Spektrofotometrický výzkum některých komplexních sloučenin v roztoku. Předběžné sdělení. Okáč A., Sommer L.), Chem. listy, 1955, 49, № 7, 1093—1095 (чеш.); Сб. чехосл. хим. работ, 1955, 20, № 5, 1251—1252 (рез. нем.)

Спектрофотометрически (с применением метода непрерывных изменений) исследована р-ция между хромотроповой к-той (I) и Ti^{4+}. Подтверждено, что при высокой конц-ии реагентов и большой ионной силе р-ра при pH 2—3 образуется комплексный ион $[TiR_4]^{8-}$, где R — анион I (РЖХим, 1954, 38178). При pH 1,52—1,62 образуется смесь красных комплексов с отношением Ti : R = 1 : 1 и 1 : 2 ($\lambda_{макс}$ 470—480 *мμ*). Красный комплекс с отношением Ti : R = 3 ($\lambda_{макс}$ 470 *мμ*) устойчив в интервале pH 3,57—4,69, а при pH 5 переходит в устойчивый оранжево-желтый комплекс (повидимому, гидроксокомплекс) того же состава ($\lambda_{макс}$ 420 *мμ*). При pH 6,09—6,52 и большой конц-ии CH_3COONa образуется смесь ацетатокомплексов, фотометрич. измерение которых лучше всего проводить при 465 *мμ*, когда в интервале pH 2,8—5 экстинкция практически постоянна. Ti^{4+} образует также оранжево-желтые комплексы 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3 с пирокатехином и тироном (λ 380—385 *мμ*), менее устойчивые, чем комплексы с I. При изучении р-ций образования комплексов тирона, сульфосалициловой, галловой и пирогаллокарбоновой к-т установлено, что эти в-ва могут служить аналитич. реактивами на ионы Ti^{4+}, Fe^{3+} и UO_2^{2+}. Jiří Horáček

32219. **Полимеризация кремневой кислоты. Гринберг, Синклер** (The polymerization of silicic acid. Greenberg Sidney A., Sinclair David), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 5, 435—440 (англ.)

Полимеризация кремневой к-ты (I) в щел. среде, содержащей ацетат NH_4 (II) и метасиликат Na (III), исследовалась методами измерения мутности р-ров, углового светорассеяния (45° и 135°) и деполяризации света. При постоянной конц-ии II (3%) скорость полимеризации растет с увеличением конц-ии III от 0,25 до 1%, а в дальнейшем с ростом конц-ии III уменьшается. При постоянной конц-ии III скорость полимеризации с ростом конц-ии II (уменьшением pH) монотонно увеличивается, достигая максим. значения при pH 8,6. С увеличением т-ры скорость полимеризации быстро возрастает. Частицы поликремневой к-ты (IV) имеют сферич. форму. Диаметр частиц IV линейно возрастает в зависимости от времени полимеризации; экстраполяция этой зависимости к нулевому времени дает значение диаметра ~200 Å, что указывает на то, что в начальной стадии полимеризации образуются

сильно сольватированные частицы IV (сухой силикагель имеет размеры частиц 30—60 А). Полученные результаты подтверждают, что полимеризация I идет по механизму взаимодействия между ионом и неионизированной молекулой I: $(OH)_3SiO^- + Si(OH)_4 \rightleftarrows (OH)_3-$ $-Si-O-Si-(OH)_3 + OH^-$. И. Т.

32220. К статье «Электрографическое изучение хромосульфатных комплексных ионов». Шатлуэрт (Note on «An electrographic study of chromium sulfate complex ions». Shuttleworth S. G.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1955, **50**, № 10, 513—515 (англ.)

Дискуссионная статья (см. РЖХим, 1956, 643). И. С.

32221. Парамолибдат дипиридила. Рао, Пани (Dipyridyl paramolybdate. Rao D. V. Ramana, Pani S.), Current Sci., 1955, **24**, № 8, 272 (англ.)

Прибавление α,α′-дипиридила (Dipy) к р-ру молибдата Na не приводит к выделению осадка. При подкислении р-ра HCl до pH 1,92 выпадает не содержащий Cl белый осадок, состав которого, по мнению авторов, указывает на ф-лу $[(Dipy \cdot H_2)_2(H_4Mo_7O_{24})]$. И. Р.

32222. О фторобериллатах трехвалентных металлов. Гхош, Рай (On trivalent fluoberyllates. Ghosh A. K., Ray N.), Sci. and Culture, 1955, **20**, № 12, 603—604 (англ.)

Фиолетовый $Cr_2(BeF_4)_3 \cdot 18H_2O$ (I) получен смешением р-ров фиолетового $CrCl_3$ и фторобериллата Ag с последующим отфильтровыванием осадка AgCl; подкисление фильтрата лед. CH_3COOH на холоду приводит к выделению осадка I. И. Р.

32223. Изонитрильные комплексы одновалентного марганца. Сакко (Complessi isonitrilici del manganese monovalente. Sacco Adriano), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1953, **15**, № 6, 421 (итал.)

Получены комплексы типа $[Mn(CNR)_6]X$, где X = J, ClO_4, в которых Mn имеет формальную степень окисления 1+. Эти комплексы легко кристаллизуются, окрашены в светложелтый цвет, устойчивы, диамагнитны. Вывод о степени окисления Mn в этих комплексах сделан на основании их диамагнетизма. Автор считает, что ион $[Mn(CNR)_6]^+$ обладает октаэдрич. структурой со связями $3\,d^2 4s 4\,p^3$. М. П.

32224. Изонитрильные комплексы иодидов, бромидов и галогенидов-перхлоратов трехвалентного кобальта. Сакко (Complessi isonitrilici del cobalto trivalente ioduri bromuri e perclorato alogenuri. Sacco Adriano), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1953, **15**, № 1—2, 82—88 (итал.)

Получены комплексы: $[Co(n\text{-}CH_3C_6H_4NC)_4J_2](ClO_4)$ (I), $[Co(2\text{-}Cl,\ 6\text{-}CH_3C_6H_3NC)_4J_2]$ (ClO_4) (II), $[Co(C_6H_5CH_2NC)_5J](ClO_4)_2$ (III), $[Co(o\text{-}CH_3C_6H_4NC)_5J](ClO_4)_2$ (IV), $[Co(n\text{-}CH_3C_6H_4NC)_5J](ClO_4)_2$ (V), $[Co(n\text{-}CH_3C_6H_4NC)_4J_2]J$ (VI), $[Co(n\text{-}CH_3OC_6H_4NC)_4J_2]J$ (VII) и $[Co(C_6H_5NC)_4Br_2]Br$ (VIII). Комплексы I—VIII — кристаллич. в-ва, диамагнитны, растворимы в CH_2Cl_2 и $CHCl_3$ и нерастворимы в спирте. I, II, IV, V и VI образуют призматич. кристаллы красновато-коричневого цвета, III — красного, VII и VIII — темнозеленого; р-ры V имеют яркокрасную окраску; р-ры остальных комплексов — красно-фиолетовую; III устойчив, не взаимодействует с $AgClO_4$, тогда как IV и V разлагаются $AgClO_4$. При смешении р-ра V с эквимолярным кол-вом $Co(n\text{-}CH_3C_6H_4NC)_5J$ образуется $Co(n\text{-}CH_3C_6H_4NC)_5J(ClO_4)$. М. П.

32225. Новые случаи изомерии диоксиминов кобальта. Аблов А. В., Сырцова Г. П., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 11, 2053—2058

У комплексных соединений Co (3+) с диметилглиоксимом (DH) широко представлено явление координационной полимерии (РЖХим, 1956, 15826). Целью работы было изучить этот тип изомерии у диоксиминов, заключающих во внутренней координационной сфере роданогруппу. Были синтезированы соли-неэлектролиты состава $[CoA(DH)_2NCS]$, где $A = NH_3$ (I) (в-во кристаллизуется с $^1/_2\,H_2O$), *о*-толуидин (II), *п*-толуидин (III), *п*-анизидин (IV), *п*-хлоранилин, *п*-броманилин (с 1 H_2O), *п*-иоданилин (с 2 H_2O), *м*-нитроанилин. Для получения соединений этого типа (кроме I) 2 моля DH и 2 моля амина растворяли в спирте, затем к жидкости прибавляли водн. р-р 1 моля $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и 1 моля KCNS и смесь окисляли воздухом. Для получения I к р-ру 2,3 *г* DH в 50 *мл* спирта прибавляли смесь $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (2,5 *г*) и NH_4CNS (0,7 *г*) в 20 *мл* воды. I и III показывают изомерию, обусловленную различным положением заместителя CH_3 в бензольном ядре. При смешивании р-ров диродано-*бис*-(диметилглиоксимо)-кобальтикислоты (V) (РЖХим, 1956, 9579) и комплексных солей $[CoA_2(DH)_2]X$ получены кристаллич., трудно растворимые в воде осадки состава $[CoA_2(DH)_2][Co(DH)_2(NCS)_2]$, где $A = NH_3$, анилин (VI), *о*-толуидин (VII), *п*-толуидин (VIII) (с 1 H_2O), *п*-анизидин, *п*-хлоранилин (с 1 H_2O), *п*-броманилин (с 1 H_2O), *п*-иоданилин, *м*-нитроанилин (с 1 H_2O), пиридин (IX). Доказательством строения солей этого типа, помимо синтеза, является и то, что при обливании HCl из них образуется V с почти колич. выходом. VI, VII, VIII и IX являются координационными димерами солей-неэлектролитов $[Co(H_2NC_6H_5)(DH)_2NCS]$, II, III и $[CoPy(DH)_2NCS]$. А. А.

32226. О реакции комплексообразования между двухвалентным кобальтом и диметилглиоксимом. Бабко А. К., Коротун М. В., Ж. общ. химии, 1954, **24**, № 4, 597—605

Изучены свойства темнозеленого комплекса Co с диметилглиоксимом (H_2Dm), рассматривавшегося ранее (см. напр. Feigl. F., Rubinstein H., Ann., 1923, **433**, 183) как соединение Co(2+). Установлено, что при взаимодействии $CoCl_2$ с H_2Dm в ацетоновом р-ре в присутствии O_2 воздуха образуется темнозеленый комплекс Co(3+). В атмосфере CO_2 образования этого соединения не происходит. На основании результатов исследований свойств комплекса в водн. р-ре (pH, электропроводность, заряд комплексного иона, отношение к $AgNO_3$) для комплекса предложена ф-ла $H[Co(HDm)_2Cl_2]$. В водн. р-ре комплекс реагирует с р-рителем, образуя хорошо кристаллизующееся коричневое в-во $[Co(HDm)_2Cl \cdot H_2O]$. Изучена р-ция между Co^{2+} и H_2Dm в водн. р-ре. В уксуснокислой и аммиачной средах компоненты реагируют в отношении 1 : 2. Образующийся комплекс более устойчив, чем $Ni(HDm)_2$. При нейтр-ции разб. к-той смеси р-ров соли Co(2+) и Na_2Dm выпадает мелкокристаллич. желтый комплекс $Co(HDm)_2 \cdot 8H_2O$, трудно растворимый в воде, нерастворимый в спирте, ацетоне, эфире, толуоле, ксилоле, растворимый в бутиловом, изобутиловом, изоамиловом спиртах и в C_5H_5N. Г. Н.

32227. Превращение соли двухвалентного кобальта в кобальтиаммин. Вормсер (Transformation d'un sel cobalteux en cobaltammine. Wormser Yvette), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 19, 1293—1295 (франц.)

При соответствующих конц-иях окисление аммиачного р-ра $CoCl_2$ перекисью водорода в присутствии NH_4Cl дает только $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$ (I). Эта р-ция сопровождается «каталитическим» разложением H_2O_2. На основании результатов исследования кинетики р-ции образования I автор приходит к выводу, что окисление Co^{2+} протекает по ур-ниям: $Co^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Co^{3+} + OH + OH^-$ (1) и $Co^{2+} + OH \rightarrow Co^{3+} + OH^-$. Выделение O_2 обусловлено цепной р-цией: $OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$; $HO_2 + H_2O_2 \rightarrow O_2 + H_2O + OH \ldots$, которая инициируется радикалом OH, образующимся по р-ции

(1). Уменьшение скорости окисления объясняется р-цией $Co^{3+} + HO_2 \rightarrow Co^{2+} + O_2 + H^+$. В приведенных ур-ниях обозначение Co^{3+} соответствует I или неустойчивому промежуточному соединению. А. А.

32228. Исследование процесса взаимодействия кобальт-ди-(салицилальдегид)-4,4′-диаминодифениламина с кислородом. Макаров С. З., Дружинин А. Е., Сб. статей Всес. заоч. политехн. ин-та, 1955, № 12, 35—42

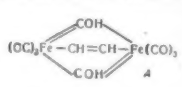
Изучено взаимодействие синтезированного авторами ранее (РЖХим, 1956, 9577) кобальт-ди-(салицилальдегид)-4,4′-диаминодифениламина (I) с O_2. При комнатной т-ре и давл. 3 *ати* I поглощает O_2, а при нагревании — десорбирует. Желтая модификация I сорбирует 0,96 вес.% O_2, т. е. 6,7 *см*^{3} на 1 *г* I. После нагревания в течение 40—50 мин. при 160° остается связанным, вследствие необратимого окисления, 0,2 *см*^{3} O_2 на 1 *г* I. После 5 циклов сорбции-десорбции емкость желтой модификации I падает до 0,33%, а кол-во связанного O_2 до 1,3 *см*^{3} на 1 *г* I. Красная модификация имеет емкость 0,99%, но несколько более склонна к необратимому окислению, чем желтая. I, поглощая O_2, переходит в бурую перекись. Отдача O_2 перекисью является эндотермич. процессом. Анализ кривых нагревания перекиси показывает, что она устойчива в интервале 30—100°. Область существования желтой модификации от 25 до 180°, а красной — от 285 до 325°. Термограммы нагревания салькомина [кобальт-ди-(салицилальдегид)-этилендиамина] показывают, что максим. выделение O_2 происходит при 85°. И. С.

32229. Продукты замещения карбонильных групп тетракарбонила никеля соединениями трехвалентного фосфора. Малатеста, Сакко (Prodotti di sostituzione del nicheltetracarbonile con composti del fosforo tricovalente. Malatesta Lamberto, Sacco Adriano), Ann. chimica, 1954, 44, № 2, 134—138 (итал.)

Получены следующие продукты замещения карбонильных групп $Ni(CO)_4$ соединениями P(3+): $Ni\cdot[P(OC_2H_5)_3]_3(CO)$—аморфное бесцветное в-во, устойчивое в сухом воздухе; $Ni[P(OC_6H_5)_3]_3(CO)$ — белое кристаллич. в-во, т. пл. 98,5°; $Ni[P(OC_6H_4\cdot n\text{-}OCH_3)_3]_3(CO)$ — плотная, вязкая жидкость, устойчивая на воздухе; $Ni[P(OC_6H_4Cl\text{-}n)_3](CO)_3$— белые кристаллы, т. пл. 70—71°; $Ni[P(OC_6H_4Cl\text{-}n)_3]_2(CO)_2$— кристаллич. в-во, т. пл. 132°; $Ni[P(OC_6H_4Cl\text{-}n)_3]_3(CO)$ — кристаллич. в-во, т. пл. 142°; $Ni[P(OC_6H_4F\text{-}n)_3]_2(CO)_2$— кристаллич. в-во, т. пл. 76—77°; $Ni[P(OC_6H_4F\text{-}n)_3]_3(CO)$ — кристаллич. в-во, т. пл. 102°; $Ni[P(OC_6H_4NO_2\text{-}n)_3]_2(CO)_2$— желтые призматич. кристаллы, т. пл. 135°; $Ni[P(OC_6H_4NO_2\text{-}n)_3]_3(CO)$ — кристаллич. в-во, т. пл. 145°; $Ni[(C_6H_5)PCl_2]_4$— желтые призматич. кристаллы, т. пл. 86,5°, диамагнитно; $Ni[(C_6H_5O)PCl_2]_4$—призматич. бесцветные кристаллы, т. пл. 98°, диамагнитно. Диамагнетизм двух последних соединений указывает на их тетраэдрич. структуру, на основании чего авторы заключают, что связи в них того же типа, что и в $Ni(CO)_4$. М. П.

32230. Содержащий мостики комплекс из карбонилгидрида железа и ацетилена. Уэндер, Фридел, Маркби, Стернберг (A bridged iron complex, derived from acetylene and iron hydrocarbonyl. Wender Irving, Friedel Robert A., Markby Raymond, Sternberg Heinz W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 18, 4946—4947 (англ.)

Действием C_2H_2 при комнатной т-ре и атмосферном давлении на щел. р-р $NaHFe(CO)_4$ получен с 70%-ным выходом моногидрат известного ранее (РЖХим, 1955, 34353) комплекса $Fe_2C_{10}H_4O_8$ (I). В ИК-спектре р-ра I в CS_2 имеются 2 полосы OH (3565 и 3463 *см*$^{-1}$), 3 полосы C — O (1271, 1174 и 1093 *см*$^{-1}$) и 3 полосы (1998, 2033 и 2073 *см*$^{-1}$), аналогичные приписанным ранее (РЖХим, 1955, 18559) конечным карбонильным группам. Значения pK_1 и pK_2 I, найденные потенциометрически, равны 6,30 и 9,14. На основании данных УФ-спектра (сдвиг в длинноволновую сторону и увеличение интенсивности при добавлении избытка щелочи к водн. р-ру I) авторы делают вывод о наличии в I гидроксильных групп фенольного типа.



Это подтверждено образованием дибензоата I (желтые микрокристаллы, т. пл. 156° (разл.)) при добавлении C_6H_5COCl к р-ру I в C_5H_5N. Авторы предлагают для I структуру *A*, считая, что по аналогии с эннеакарбонилом Fe все σ-связи Fe — C образованы за счет гибридизации d^2sp^3. Другая возможность заключается в том, что связь Fe и атома C ацетилена образована негибридной *d*-орбитой, а остальные σ-связи Fe — C образованы в результате гибридизации dsp^3. И. Р.

32231. Арилизонитрильные комплексы двухвалентных кобальта и железа. Сакко, Колетти (Complessi cobalto (II)- e ferro (II)- arilisonitrilici. Sacco Adriano, Coletti Ornella), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur, 1953, 15, № 1—2, 89—93 (итал.)

Получены комплексы: $Co(n\text{-}CNC_6H_4SO_3K)_4J_2$ (I), $Co(n\text{-}CNC_6H_4SO_3K)_4Br_2$ (II), $Fe(n\text{-}CNC_6H_4SO_3K)_4J_2$ (III), $Fe(n\text{-}CNC_6H_4SO_3K)_4Br_2$ (IV), $Fe(n\text{-}CNC_6H_4SO_3K)_4Cl_2$ (V), $Co_2(n\text{-}CNC_6H_4COO)_2(n\text{-}CNC_6H_4COOK)_2J_2$ (VI), $Co_3(n\text{-}CNC_6H_4COO)_4J_2$ (VII), $Co_2(n\text{-}CNC_6H_4COO)_2(n\text{-}CNC_6H_4COOK)_2Br_2$ (VIII) и $Co_3(n\text{-}CNC_6H_4COO)_4Br_2$ (IX). Комплексы I — V растворимы в воде; I и IV легко растворимы в горячем спирте; II и III разлагаются спиртом; V легко растворим в холодной, а VI — IX — в горячей воде; нерастворимы в других р-рителях; I интенсивно голубого цвета, II, VIII и IX красновато-коричневого, III светлозеленого, IV желтого, VI темносинего, VII светлосинего цвета. Молярная магнитная восприимчивость составляет: I $1198\cdot10^{-6}$ (при 18°); VI $8676\cdot10^{-6}$; VII $14\,020\cdot10^{-6}$; IX $14\,025\cdot10^{-6}$ (при 20°). Эти значения находятся в хорошем согласии с вычисленными в предположении, что магнитный момент координационно связанного атома Co равен 1,73 μ_B (что соответствует 1 неспаренному электрону), и для других атомов Co 3,87 μ_B (3 неспаренных электрона). В соответствии с этим авторы принимают для VII и IX строение $[Co^{2+}(OOCC_6H_4NC)_2Co^{II}(CNC_6H_4COO)_2Co^{2+}]X_2$, а для VI и VIII строение $[Co^{2+}(OOCC_6H_4NC)_2Co^{II}(CNC_6H_4COOK)_2]X_2$. М. П.

32232. Изонитрильные соединения рутения. Сообщение I. Малатеста, Падоа, Сонц (Composti isonitrilici del rutenio. Nota I. Malatesta Lamberto, Padoa Giovanni A., Sonz Alberto), Gazz. chim. ital., 1955, 85, № 9—10, 1111—1117 (итал.)

Синтезированы изонитрильные комплексы Ru(2+). $[Ru(CNC_6H_4CH_3\text{-}n)_4Cl_2]$ (I): а) светлозеленая призматич. модификация (т. пл. 256°) получается при перекристаллизации из абс. спирта зеленых кристаллов, выделяющихся при 24-часовом выстаивании после кипячения смеси 2%-ного спирт. р-ра $RuCl_3$ с 6-кратным избытком $CNC_6H_4CH_3\text{-}n$; форма Iа легко растворима в $CHCl_3$, устойчива на воздухе; б) непрозрачная желтая призматич. модификация получается при выпаривании р-ров Iа в CH_3COCH_3, C_6H_6 или $C_6H_4(CH_3)_2$. $[Ru(CNC_6H_4CH_3\text{-}n)_4Br_2]$ (II): а) темнозеленая октаэдрич. модификация (т. пл. 265°) получается подобно Iа; форма IIа растворима в $CHCl_3$, CH_2Cl_2 и $CHBr_3$; б) желтая модификация получается аналогично Iб. $[Ru(C_2H_5NC)_4Cl_2]$ (III): а) желтая модификация выкристал-

лизовывается при охлаждении после кипячения спирт. р-ра $RuCl_3 + C_2H_5NC$; **б**) синяя модификация выделяется при обработке $(C_2H_5)_2O$ маточного р-ра после отделения **IIIа**. Форма **IIIб** растворима в $C_6H_5NO_2$. Обработка полученного при этом р-ра $(C_2H_5)_2O$ приводит к выделению **IIIа**. Комплексы **I**, **II** и **III** диамагнитны и не полимеризуются в р-ре. Авторы считают, что различные формы **I**, **II** и **III** представляют собой *цис-транс*-изомеры. При действии на спирт. р-р **I** р-ра иода выделяются кристаллы цвета от красного до черного с отношением $Ru : J_2 = 2 \div 4{,}5$. Состав красных растворимых в $CHCl_3$ кристаллов (т. пл. 159°) соответствует ф-ле: $RuCl_{1,33}J_{2,67}(CNC_6H_4CH_3)_4$. Красные кристаллы и смесь черных и красных кристаллов диамагнитны. При обработке р-ра **II** в $CHCl_3$ избытком р-ра иода образуются черные с зеленым отливом призматич. кристаллы $RuBr_2J_9(CNC_6H_4CH_3)_4$, при нагревании р-ров которых в органич. р-рителях выделяется часть иода и **IIа**. При обработке р-ра **II** в $CHCl_3$ р-ром брома выделяется красно-желтая смесь кристаллов полибромидов. При сушке в вакууме и (медленнее) в р-ре эти кристаллы разлаг. с выделением брома и **IIа**. Б. К.

32233. **Применение золотого электрода в системе ферри-ферроцианид. Бхаттачария** (Use of gold electrode in ferri-ferrocyanide system. Bhattacharya Amal K.), J. Scient. and Industr. Res., 1955 (B — C) **14**, № 6, B 308 (англ.)

Потенциометрически с применением Au-электрода в сочетании с насыщ. к. э. установлено, что ферроцианидный комплекс Cu имеет ф-лу $K_2Cu_3[Fe(CN)_6]_2$, а комплекс Zn — ф-лу $K_2Zn[Fe(CN)_6]$. Результат для комплекса Cu совпадает с данными, полученными кондуктометрич., термометрич. и потенциометрич. методами (Bhattacharia A. K., Gaur H. C., J. Indian Chem. Soc., 1947, **24**, 487, 499, 1948, **25**, 27). С. Ж.

32234. **Определение состава и константы устойчивости комплексных ионов при помощи катионитов. Фомин В. В.,** Успехи химии, 1955, **24**, № 8, 1010—1031

Обзор. Библ. 60 назв. А. Н.

32235. **Изучение дегидратации байерита. Имелик, Птижан, Претр** (Étude de la déshydratation de la bayérite. Imélik Boris, Petitjean Marc, Prettre Marcel), C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 8, 901—902 (франц.)

Действием CO_2 на холодный р-р алюмината Na и высушиванием при 110° промытого осадка получен байерит (**I**) в виде мелких кристаллов состава $Al_2O_3 \cdot 3{,}15\ H_2O$. Образцы **I** нагревали при давл. 10^{-3} *мм* рт. ст., выдерживая до постоянного веса при каждой т-ре, и определяли состав и уд. поверхность *S* образующихся продуктов. Превращение **I** в безводн. Al_2O_3 происходит в 5 стадий: *1*) между 25 и 80—90° образуется $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, устойчивый до 120°; *2*) при 120—160° происходит быстрая потеря воды до моногидрата; *3*) затем скорость обезвоживания уменьшается и при 220° состав образца соответствует $Al_2O_3 \cdot 0{,}5H_2O$; *4*) дальнейшее обезвоживание идет еще медленнее; при 340° состав $Al_2O_3 \cdot 0{,}3H_2O$; *5*) выше 340° дегидратация снова ускоряется: при 370° остается лишь $Al_2O_3 \cdot 0{,}1H_2O$ и при 400° практически безводн. Al_2O_3. Для исходного **I** $S = 2{,}5$ *м²/г* и не изменяется в стадии *1*; в стадиях *2* и *3* *S* возрастает до ≈ 300 *м²/г*, остается постоянной в стадии *4*, а затем начинает уменьшаться. Рентгенограммы показывают, что выше 120° начинает образовываться бёмит, а при составе $Al_2O_3 \cdot 1{,}5H_2O$ одновременно с моно- и тригидратом в образце имеется безводн. Al_2O_3. При содержании воды, меньшем соответствующему $Al_2O_3 \cdot 1H_2O$, продукт содержит бёмит и η-Al_2O_3, а выше 400 и до 900° только-Al_2O_3. И. С.

32236. **Разложение соединений свинца (+2) сульфид-бисульфидионами. Быков М. М., Кудинова Л. М.,** Сообщ. о науч. работах членов Всес. хим. об-ва им. Менделеева, 1953, № 4, 43—47

Обсужден химизм образования в природе англезита ($PbSO_4$), церуссита ($PbCO_3$), пироморфита $[Pb_5(PO_4)_3Cl]$ и крокоита ($PbCrO_4$) из PbS в присутствии кислорода. Показано, что природный и синтетич. $PbSO_4$ и синтетич. $Pb_3(PO_4)_2$ и $PbB_4O_7 \cdot 4H_2O$ разлагаются р-рами NH_4HS с образованием PbS и водорастворимых сульфатов, фосфатов и боратов аммония, а также (при действии Na_2S и H_2S на $PbB_4O_7 \cdot 4H_2O$) Na_3BO_3 и H_3BO_3. Р. С.

32237. **Реакция между иодистым водородом и некоторыми соединениями серы. Васудева-Муртхи** (Reaction between hydrogen iodide and some compounds of sulphur. Vasudeva Murthy A. R.), J. Indian Inst. Sci., 1955, **37**, № 3, A147—A153 (англ.)

Обзор. Рассмотрено применение р-ции HJ с различными S-содержащими соединениями для изучения состава и строения последних. Библ. 66 назв. Н. П.

32238 К. **Общая химия. Часть 1. Неорганическая химия. Кноп** (Obecná chemie. 1. část: anorganická. Knop Josef. Praha, SPN, 1955, 206, [3] str. il., 14, 80 kčs) (чеш.)

32239 К. **Неорганическая химия. Тома 1, 2. Вотычек** (Anorganická chemie. Seš. 1, 2. Votoček Emil. Praha, SNTL, 1954, 298 [1] str., 23.40 Kčs.; 1955, 303—604 str., 23, 90 Kčs.) (чеш.)

32240 К. **Неорганическая химия. Учебник для первого года обучения в экономических вузах. Швер** (Anorganická chémia. Učebnica pre 1 roč vyš. hosp. škol. Schwaer Ludovit. Bratislava, SPN, 1953, **165** [6] str., 10, 05 Kčs.) (словац.)

32241 Д. **О цианокомплексах кобальта и их поведении по отношению к окиси углерода. Бартенштейн** (Über Kobaltcyanokomplexe und ihr Verhalten gegen Kohlenoxyd. Bartenstein Christoph. Diss. Techn. H., München, 1953, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 15, 942 (нем.)

32242 Д. **О карбонилгидридах кобальта и железа. Хюбель** (Zur Kenntnis der Carbonylwasserstoffe von Kobalt und Eisen. Hübel Walter. Diss. Techn. H., München, 1953, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 15, 946 (нем.)

32243 Д. **Изучение превращений фосфорновольфрамата натрия при действии едкого натра. Фабрикова Е. А.** Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ, М., 1955

32244 Д. **Химические процессы в безводной уксусной кислоте. Клаус** (Zur Chemie in wasserfreier Essigsäure. Klaus Heinrich. Diss. T. U., F. f. allg. Ingenieurwiss., Berlin, 1954), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 17, 1226 (нем.)

32245 П. **Регенерация тяжелой воды из ее реакционных растворов. Хиски** (Recovery of heavy water from reacted solutions thereof. Hiskey Clarence F.) [United States Atomic Energy Commission No Drawing]. Пат. США 2681883, 22.06.54

Предлагается при регенерации тяжелой воды из р-ров тяжелой воды, содержащих уранилфторид, проводить дистилляцию тяжелой воды в присутствии UO_3. В. Ш.

См. также: Строение и св-ва молекул и кристаллов 31684, 31722, 31725—31732, 31735, 31740—31743, 31752. Кинетика и механизмы неорг. реакций 31980, 32001, 32002. Комплексные соед. 31677, 31705—31708, 31945. Системы: солевые и др. 31938, 31939

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

32246. **Методы и достижения космохимии. Дюран** (Les méthodes et les résultats de la cosmochimie. Durand J. A.), Rev. questions scient., 1954, **15**, juill., 430—444

Обзорная статья. Библ. 12 назв. В. А.

32247. **Геологическое значение изотопов. Уклонский А. С.,** Тр. Среднеаз. ун-та, 1955, вып. 63, 3—11

На основании суммарного состава изотопов поверхностных и подземных вод могут быть решены вопросы формирования подземных вод, условий образования воды и минералов, содержащих гидроксил. Исходя из изотопного состава, воды делят на три типа: легкие — воды горных рек, изотопный состав $\approx -3\ \gamma$; средние — воды больших рек $\sim \pm 0$; тяжелые — воды морей, озер и нефтяные от $+1$ до $+8\ \gamma$. А. Ф.

32248. **Теоретическое рассмотрение влияния диффузии на отношение содержания изотопов в горных породах и связанных с ними растворах. Сенфтл, Браккен** (Theoretical effect of diffusion on isotopic abundance ratios in rocks and associated fluids. Senftle F. E., Bracken J. T.), Geochim. et cosmochim. acta, 1955, **7**, № 1—2, 61—76 (англ.)

Диффузия в течение геологич. времени рассматривается как возможный процесс разделения изотопов. Рассматривается диффузия как в твердой, так и в жидкой среде. Показано (теор.), что значительное разделение изотопов путем диффузии возможно лишь для элементов, содержащихся в малых кол-вах, и нельзя ожидать разделения при диффузии больших масс в-ва. В качестве иллюстрации приводятся расчеты возможного процесса диффузии для некоторых элементов в различных средах и возможного при этом изотопного обогащения. Приводятся некоторые наблюдения в природе, подверждающие развиваемые взгляды, однако отмечается, что опытные данные очень скудны и необходима работа в этом направлении. Ю. Т.

32249. **Распределение радиоактивности с глубиной в континентах. Хилс** (The distribution of radioactivity with depth in the continents. Hills G. F. S.), Geol. Mag., 1954, **91**, № 5, 372—376 (англ.)

Тепло, выделяющееся в результате распада радиоактивных элементов в поверхности земли, рассчитано ранее (Bull. Geol. Sos. Amer., 1941, 459—490; The Earth. Cambridge, 1952). Величина радиоактивности в глубине континента не может быть рассчитана непосредственно. Имеются две возможных физ. причины того, что радиоактивность в глубинах земли увеличивается примерно втрое по сравнению с радиоактивностью поверхности. Первая причина связана с отсутствием воды в гранитах поверхности. Вторая возможная причина в том, что континент мог образоваться, как результат конвекционных токов в магме, когда магма была в жидком состоянии. Л. К.

32250. **Распад радиоактивных элементов в гранитах, исследованный методом шлифов и ядерной эмульсии. Тваровская** (Rozkład ciał promieniotwórczych w granitach badany metodą szlifów i emulsji jądrowej. Twarowska Bolesława), Postępy fiz., 1954, **5**, № 3, 334—342 (польск.)

Исследован распад радиоактивных элементов (РЭ), находящихся в составляющих гранит минералах. Применялась чувствительная к α-частицам эмульсия; образцы гранита имели гладкую полированную поверхность или получались прозрачные шлифы. Исследование прозрачного шлифа позволяло делать выводы о порядке кристаллизации составных минералов гранита, а следовательно, и о размещении РЭ, так как первые кристаллы захватывают из магмы бо́льшую их часть. Показано, что наибольшая конц-ия РЭ имеет место в цирконе. Метод позволяет обнаружить U наряду с Th. Облучая шлиф тепловыми нейтронами, обнаруживают в эмульсии следы тяжелых частиц распада U; Th, не подвергаясь действию тепловых нейтронов, дает лишь следы α-частиц. Н. Л.

32251. **О содержании ванадия в углях. Савул** (Asupra continutului de vanadiu în càrbuni. Savul M.), Studii şi cercetàri chim., 1953, **1**, 33—36 (рум.)

Изучено содержание V в различных углях Румынской Народной Республики. В антраците содержание V в золе не зависит от содержания горючего в-ва, а связано только с минер. частью. В каменных углях Румынской Народной Республики содержание V в углях изменяется от одного месторождения к другому и в различных слоях одного и того же месторождения. Содержание V не зависит ни от степени обугленности, ни от возраста месторождения. Конц-ия V в угле ниже чем кларк (*L*) и чаще всего имеет значения между 0 и 0,1 *L*. Конц-ия V в золе в среднем 1,31 *L* и чаще всего колеблется между 0,6 и 1,6 *L*. В одном и том же месторождении могут иметь место повышенные конц-ии V, но только для определенных пределов содержания золы. Автор объясняет это внезапное увеличение конц-ии V биохим. процессом: в известных местных условиях могли появиться новые виды растений, ассимилирующие во много раз большие кол-ва V, чем в нормальных условиях. А. А.

32252. **Среднее содержание основных элементов в эруптивных породах. Борхерт** (Die häufigsten Elemente im Durchschnitt der Eruptivgesteine. Borchert H.), Geochim. et cosmochim. acta, 1955, **8**, № 1—2, 49—52 (нем.)

Сравнивая кларки O, Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K и Ti в изверженных породах по Кларку и Вашингтону (1924), Фогту (1931) и Викману (1954), изверженных пород Кордильер и Аппалачей по Кнопфу (1916), всех пород Канадского щита (Гроут, 1938) и Финляндии (Седергольм, 1925), а также осадочных пород по Викману (1954), автор отмечает, что данные Кларка и Вашингтона устарели вследствие взятого ими за основу неправильного соотношения основных, нефелиновых и кислых пород; поэтому кларки для Fe, Mg, Ca, Na, Ti и P у них оказались завышенными, а для Si и K — заниженными. Это несоответствие в значительной степени устранено работами Седергольма, Фогта и Гроута, которые получили сходные результаты. В дальнейших своих рассуждениях автор исходит из среднего значения этих данных: O 47,3; Si 30.3; Al 8,2; Fe 3,8; Mg 1,3; Ca 2,9; Na 2,6; K 2,8 и Ti 0,4, считая, что они в наибольшей степени отражают истинный состав изверженных пород верхней части земной коры (в радиусе 16 *км*). При этом отношение кислых пород к основным принимается равным $\sim 4:1$. Таким образом, средний состав изверженных пород Викмана, который он вывел из своих данных среднего «гранита» и среднего «базальта», является неправильным, так как отношение гранитов к базальтам у него равно 2,13:1. Г. В.

32253. **Шорсуит — новый минеральный вид из группы квасцов. Винниченко Н. Т.,** Тр. Среднеаз. ун-та, 1955, вып. 63, 19—22

Изучая в зоне окисления серного месторождения Средней Азии волокнистые минералы, известные ранее под общим названием галотрихита, автор открыл новый вид, названный им шорсуитом по местности Шор-Су. Цвет минерала серовато-белый. Блеск шелковистый. Строение волокнистое, длина волокна 0,5—

1 *см*. Твердость низкая. На вкус вяжущий. В пламени горелки легко вскипает. Растворяется в воде. Оптич. данные: N_g=1,5175, N_p=1,5025, N_g-N_p=0,0150, погасание косое. Хим. состав (в %): Al_2O_3 12,15, Fe_2O_3 1,01, FeO 4,28, MgO 2,09, Na_2O 0,70, SO_3 37,07, H_2O^- 28,60, H_2O^+ 13,46, SiO_2 0,72, сумма 100,08; CaO и K_2O не обнаружены. По данным термич. анализа, фиксирующего два сопряженных двойных эндотермич. эффекта и один одинарный, вся отмеченная выше вода является кристаллизационной. Ф-ла шорсуита: (Mg, Fe, Na) $(Al, Fe)_2(SO_4)_4 \cdot 19{,}6H_2O$ или $9MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 9FeAl_2 (SO_4)_4 \cdot 2NaAl_2(SO_4)_4\ FeFe_2(SO_4)_4 \cdot 19{,}6H_2O$. Не исключена возможность более высокого содержания воды, часть которой могла быть потеряна при транспортировке образца. Г. В.

32254. Уэвеллит из септариевого известняка в морских отложениях около Хавера, штат Монтана. Пекора, Керр (Whewellite from a septarian limestone concretion in marine shale near Havre, Montana. Pecora W. T., Kerr J. H.), Amer. Mineralogist, 1954, 39, № 3—4, 208—214 (англ.)

В 1952 г. впервые в Северной Америке обнаружен уэвеллит — водн. оксалат кальция ($CaC_2O_4 \cdot H_2O_2$). Условия нахождения: совместно с кальцитом в глинистых сланцах Бэрпо верхнемелового возраста. Кристаллы призматич. габитуса. Твердость ~ 3, уд. вес. 2,21. Приведены результаты рентгеноструктурного анализа и даны оптич. константы. Из 48 определяемых спектральным методом элементов в минерале обнаружены: Fe, Mg, Sr и Ba в кол-ве $n \cdot 10^{-3}$%. Те же элементы и Mn в разных кол-вах открыты в кальците (флуоресцирующей и нефлуоресцирующей разностях) и розовых корочках, покрывающих кристаллы уэвеллита. Образование уэвеллита происходило в щел. среде путем соосаждения Ca^{2+} и органич. в-ва, принесенного подземными водами. Г. В.

32255. О некоторых минералах коры выветривания Чаткала. Еникеев М. Р., Зап. Узбекистан. отд. Всес. минералог. об-ва, 1954, № 5, 59—70

Автор впервые для Средней Азии дает описание сепиолита, который встречен в безымянном скарново-магнетитовом месторождении, приуроченном к контакту гранодиоритов с нижнетурнейскими доломитизированными известняками. Ассоциирующие минералы: тальк, клинохлор и гидрогётит. Исследованы физ. свойства названных минералов и выполнены термич. и хим. (кроме клинохлора) анализы. Хим. состав сепиолита (за вычетом карбонатной части): SiO_2 52,00, Fe_2O_3 2,54, MgO 24,37, H_2O^- 10,24, H_2O^+ 10,85, сумма 100,00%; отношение MgO : SiO_2 : H_2O^+=1,0 : 1,44 : 1,0, т. е. близко к теоретич. Хим. состав железистого талька: SiO_2 59,92; Al_2O_3 4,48; Fe_2O_3+FeO 5,58; CaO 0,80; MgO 25,64; H_2O 3,92; сумма 100,34%. MnO не обнаружен. Хим. состав гидрогетита (по двум анализам): SiO_2 28,96; 9,20; Al_2O_3 5,35; 5,91; Fe_2O_3 40,11; 64,62; FeO 2,22; 1,86; MnO 0,00; следы; CaO 2,10; 2,10; MgO 4,92; 0,00; H_2O^+ 9,88; 11,54; H_2O^- 2,96; 4,62; сумма 96,50; 99,79%. Минералогич. состав тех же образцов (в %): гидрогетит 41,81; 73,67; хлорит 26,67; 19,87; кальцит 6,43; —; магнетит 5,96; 1,28; влага (H_2O 110°) 2,96; 4,62; остаток от пересчета 16,17; 0,56. Автор согласен с мнением предыдущих исследователей об образовании сепиолита в связи с воздействием кремнекислых р-ров на серпентин и доломит. Г. В.

32256. О минерале из группы сиклерита. Мартьянов Н. Н., Пиневич Н. Г., Докл. АН СССР, 1954, 97, № 6, 1057—1059

В мусковит-микроклиновых пегматитах, прорывающих протерозойские биотитовые сланцы Тувы, обнаружены поверхностные выделения размером 0,2×0,4 *м* темнобурого, почти черного минерала. Хим. состав в %): P_2O_5 41,46; Al_2O_3 следы; Fe_2O_3 30,70; MnO 15,62; MgO 3,92; CaO 1,86; Li_2O 0,57; Na_2O 1,13; H_2O^+1,60. H_2O^- 1,85; нерастворимый остаток 1,18; сумма 99,89; FeO не обнаружен, ф-ла отвечает феррисиклериту: $(Li, Na)_{0,52}\ (Mn, Mg, Ca)_{2,40}\ Fe^{(3^+)}_{2,63}\ [PO_4]_4(OH)_{1,21}$. Данные хим. анализа подтверждены рентгеноструктурным изучением минерала. Предполагается, что сиклерит образовался путем окисления гедденита, который, в свою очередь, возник в результате гидротермального изменения трифилина (в условиях Na-дефицита). Время выделения трифилина: после микроклина, но раньше мусковита I и блокового кварца. Псевдоморфозы феррисиклерита сохраняют форму кристаллов трифилина. Своей стабильностью в атмосферных условиях сиклерит обязан: 1) присутствию H_2S, задерживающему окисление Fe, 2) отсутствию сульфидов в щел. (бикарбонатной) среде, исключающей перенос фосфатов, и 3) сухому климату, предохраняющему фосфаты от выщелачивания. Г. В.

32257. Изучение радиоактивных минералов Южной Индии. I. Самарскиты из Меллора. II. Алланит из Мадуры. Асватханараяма (Studies on South Indian radioactive minerals. I. Samarskite from Mellore. II. Allanite from Madura. Aswathanarayana U.), Proc. Indian Acad. Sci., 1953, A38, № 1, 84—92; № 3, 226—232 (англ.)

Собщение I. Детально изучены самарскиты пегматитов Меллора. Получены данные о составе и хим. и физ. характеристиках компонентов. Проведено авторадиографич. изучение расположения структур и распределение их по геологич. эпохам.

Сообщение II. Детальное изучение ортита (алланита) из пегматитов Мадуры показало, что он представлен в основном метамиктными разностями и вследствие этого,непригоден для определения по нему абс. возраста пород. На основании схематич. данных автор дает следующую ф-лу минерала: $5XO_2 \cdot 2Y_2O_3 \cdot 2H_2O \cdot 9SiO_2$, где X=Fe, Mn, Ca, Mg, Y=Cl, J,Fe(3+), Al. Метамиктное состояние ортита обусловило ряд его отличий от обычных ортитов: 1) повышенное содержание H_2O (1,9%); 2) незначительный уд. вес (3,63), характерный для метамиктных разностей ортитов Техаса, объясняющийся выщелачиванием таких тяжелых элементов как U, Th и элементы редких земель; 3) низкий показатель преломления, равный 1,70±0,01, в то время как для нормальных разностей он равен 1,80+0,02; 4) изотропия, 5) разрушение в конц. HCl. З. С.

32258. Минералогия «серпентина» из Пилот Кноб вблизи Аустина, штат Техас. Уэйсс, Клабо (Mineralogy of the «serpentine» at Pilot Knob near Austin, Texas. Weiss E. Joseph, Clabaugh Stephen E.), Texas J. Sci., 1955, 7, № 2, 136—148 (англ.)

В центральной части штата Техас, среди известняков Cr_2 местами обнажаются конусообразные образования базальтовой лавы, которые являются продуктами подводной вулканич. деятельности того времени. Одним из таких погребенных морских вулканов, вскрытых эрозией, является пологая возвышенность Пилот Кноб. Отобранные из Пилот Кноб образцы макроскопически отличаются от обычного серпентина: они значительно мягче, чертятся ногтем, за исключением когда есть примесь кальцита, темнее и землистого вида. Образцы изучались рентгеноскопич. методом. В результате установлено, что зеленоватый материал измененного базальта из Пилот Кноба, ранее считавшийся серпентином, является минералом монблюрилонитовой группы и по хим. составу приближается по нонрониту. В связи с обнаружением в одном из таких вулканич. образований скоплений нефти должен быть пересмотрен вопрос об условиях нахождения нефти и газа в подобных образованиях. Д. К.

32259. О выделениях рутила при метаморфических изменениях ильменита. Я р о ш П. Я., Зап. Всес. минералог. об-ва, 1955, **84**, № 4, 434—442

На материале изученных ильменитов Урала (главным образом района Ильменских гор) автор пришел к выводу, что вростки гематита, магнетита и рутила в ильмените могут иметь различный генезис, не всегда являясь продуктом распада твердого р-ра. В процессе окисления ильменит может переходить в магнетит и рутил и в гематит и рутил, а под влиянием CO_2— в рутил и сидерит. Кроме того, возможно замещение ильменита гематитом и магнетитом с полным выносом Ti, который отлагается поблизости в виде рутила. Таким образом, присутствие гематита в ильменитовых рудах может указывать на вероятность нахождения в окружающих породах рутила, представляющего некоторый промышленный интерес. Г. В.

32260. Металлогенические пояса и некоторые закономерности металлогенической специализации. М а г а к ь я н И. Г., Изв. АН АрмССР, сер. физ.-матем., естеств. и техн. н., 1953, **6**, № 5—6, 113—121

Рассматриваются специфич. особенности платформенных и геосинклинальных типов оруденения для трех металлогенич. поясов земной коры — Тихоокеанского, Средиземноморского и Уральского. С платформами и щитами связаны метаморфогенные месторождения Fe, Mn, Au, месторождения Cu — Ni-сульфидных руд, месторождения урана (Канада, Африка, Бразилия), хрома, редкометальные пегматиты. С геосинклинальными областями связаны осадочные месторождения Fe, Mn, Al, скарновые месторождения Fe, Cu, W, Pb, Zn, As и т. д. Причины такой специализации объяснимы с позиции существования трех магм — гранитной, базальтоидной и гипербазитовой. Приводится ряд закономерностей металлогенич. специфики для данного региона, которая зависит от положения в пределах структур, принадлежности к тому или иному этапу развития, типа структуры, глубины эрозионного среза и местных литолого-стратиграфических и структурных особенностей. И. К.

32261. Распределение металлов в бокситовых оолитах. Ивекович, Тежак, Марин (Distribution of metals in bauxitic oölites. I v e k o v i c H., T e ž a k S., M a r i n T.), Bull. internat. Acad. yougosl. sci. et beaux-arts, 1954, № 12, 89—92 (англ.)

Приведены результаты хим. изучения основной массы боксита и 6 разновидностей оолитовых включений, различающихся по цвету, структуре и твердости, из района Дрниш (Далмация). Кол-во Fe_2O_3 в боксите 26,58 (в основной массе и включениях 24,40—48,26), TiO_2 2,88 (2,19—3,19), MnO 0,26 (0,21—0,40), V_2O_5 0,140 (0,109—0,249), Cr_2O_3 0,149 (0,104—0,214), SiO_2 0,43 (0,11—0,68)%. Кол-во оолитов в боксите 28, 70%. Наблюдается некоторый параллелизм в содержании Fe и V (среднее отношение $V_2O_5 : Fe_2O_3$ в боксите $5{,}3 \cdot 10^{-3}$, в оолитах $4{,}8 \cdot 10^{-3}$); в связи с этим предполагается наличие V в форме ферриванадата. Cr также, повидимому, связан с Fe. Кол-во этих трех металлов в оолитах заметно больше, чем в основной массе. Г. В.

32262. О структуре распада медных руд из рудника Оминэ (изучение медных руд из рудника Оминэ, префектура Иватэ, Япония). II. Т а к э у т и, С у г а к и, Н а м б у (大峰鑛山産銅鑛石に於ける離溶 共生について (岩手縣大峰鑛山産銅鑛石の研究 II 竹内常彦, 菅木淺彦, 南部松夫), 岩石礦物礦床學會誌, Гансэки кобуцу косё гаккайси, J. Japan Assoc. Mineral. Petrol. and Econ. Geologists, 1953, **37**, № 1, 9—21 (япон.; рез. англ.)

Произведено минераграфич. изучение руды, состоящей из 9 рудных и 11 жильных минералов. В руде установлено 11 текстурных типов выделений одного минерала в другом: полосчатые, решетчатые, тонкопластинчатые, волосоподобные, червеобразные, жилоподобные, звездчатые, эмульсионные текстуры кубанита в халькопирите, халькопирита в кубаните, пирротина в халькопирите, сфалерита в халькопирите, халькопирита в сфалерите, петландита в пирротине, петландита в кубаните, виоларита в пирротине, пирротина в сфалерите, сфалерита в пирротине и пирротина в кубаните. Г. В.

32263. К вопросу о цеолитизации щелочных пород. П о в а р е н н ы х А. С., Докл. АН СССР, 1954, **94**, № 4, 761—764

Обсуждаются некоторые особенности автогидролитич. цеолитизации щел. пород, главными из которых являются преобладание натролита над анальцимом в породах, богатых нефелином, а в породах со значительным содержанием полешпатов — преобладание анальцима над натролитом. Процесс цеолитизации не сопровождается появлением таких побочных минералов как кварц, халцедон, диаспор и гидраргиллит, за которые нередко принимают скрытокристаллич. натролит. Схематически представлены ур-ния вероятных хим. р-ций цеолитизации, из которых следует, что цеолитизация альбита идет с выделением кварца, а нефелина, наоборот, с поглощением дополнительного кремнезема. Делается вывод, что автогидролитич. цеолитизация есть контакт-реакционный процесс биметасоматич. типа, при котором в условиях гидролиза смежных минералов происходит выравнивание хим. потенциалов, содержащихся в них малоподвижных элементов. В данном случае происходит миграция кварца от полевого шпата к нефелину при подвижном поведении щелочей. Протекание процесса предполагается в относительно закрытой системе. Натролитизация нефелина, сопровождаемая парагенезисом гидратов алюминия и свободного SiO_2, свидетельствует об условиях относительно открытой системы. Д. К.

32264. О химизме шеелитовой руды. С у п е р ч а н у, М а й е р у (Asupra chimismului scheelitelor. S u p e r c e a n u C., M a i e r u O.), Rev. chim., 1955, **6**, № 9, 483—485 (рум.; рез. русс.)

Сообщаются результаты микроскопич., хим. и спектрального изучения шеелитовой руды из нового месторождения контактово-пневматолитового типа в Румынии. Ассоциирующие минералы: шеелит, магнетит, гематит, мартит, халькопирит, сфалерит, пирротин, кубанит, халькозин, борнит, тунгстит, малахит; жильные минералы: андрадит, гроссуляр, эпидот, геденбергит, диопсид, плагиоклаз, тремолит, хлорит, нонтронит, кварц и кальцит. Хим. состав шеелита по трем хим. и спектральным анализам (в %): WO_3 77,43—78,22; MoO_3 1,29—1,47; CaO 18,52—18,65; MgO 0,15—0,21; PbO до 0,015; V_2O_5 до 0,01; CuO до 0,14; FeO 0,76—1,32, Mn 0,07—0,16; SiO_2 0,22—0,42; Al_2O_3 0,10; имеются также Ba, Bi, Nb. Отмечается характерная для месторождения парагенетич. ассоциация элементов: Fe—W(Mo)—Ca—(Cu)—Al—Si—Mg. Г. В.

32265. Роговая обманка в диоритовом пегматите из Сан-Бернардино (Калифорния). А л л е н, К р е й м е р (Hornblende in diorite pegmatite near Camp Irwin, San Bernardino county, California. A l l e n R o b e r t D., K r a m e r H e n r y), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 5-6, 527—530 (англ.)

Приводятся оптич. константы и результаты хим. анализа (в %): SiO_2 47,01; Al_2O_3 7,73; Fe_2O_3 5,29; FeO 10,62; MgO 12,78; CaO 12,51; Na_2O 1,00; K_2O 0,52; H_2O^+ 0,89; H_2O^- нет; TiO_2 1,14; MnO 0,29; F 0,51; Cl нет; NiO 0,02; BaO нет; V_2O_5 0,09. Сумма 100,19. Уд. вес. при 24° 3,19. Данные спектрального анализа: 0,*X* Ti, Na, K, Mn; 0,0*X* V, Ni, Zr; 0,00*X* Cu, Co; 0,000*X* Cr. Хим. ф-ла, выведенная из данных анализов: $(Ca, Na, K)_{2,47}(Fe^{(2+)}, Mg, Mn^{(2+)}, Ni)_{4,32}(Fe^{(3+)}, Ti, Al, V)_{0,92}(Si, Al)_{8,00} \cdot O_{22,84}(OH, F)_{1,16}$. Г. В.

32266. Классификация месторождений фосфоритов. Гиммельфарб Б. М., Тр. Гос. н.-и. ин-та горнохим. сырья, 1955, вып. 2, 5—50

Предлагаемая классификация основана на генетич. принципе, в соответствии с которым фосфориты (Ф) делятся на типы, подтипы, группы и подгруппы. I тип. Экзогенные Ф. 1. Морские: а) хемогенные (пластовые, зернистые и желваково-пелитовые); б) органогенные (фосфатизированный ракушечник и другие остатки животных); в) переотложенные (галечниковые и конгломератовые). 2. Континентальные: а) хемогенные (метасоматич., натечные и остаточные); б) органогенные (гуано и скопления костей животных в аллювии); в) переотложенные (речные галечники). II тип. Метаморфогенные Ф. 1. Метаморфизованные. 2. Метаморфич. Библ. 25 назв. Г. В.

32267. О генезисе сульфидов в девонских и более древних породах на востоке Русской платформы. Тимергазин К. Р., Докл. АН СССР, 1955, **105,** № 2, 345—346

На территории Башкирии в различных отложениях толщи от кристаллич. фундамента до среднефранского подъяруса включительно обнаружен весьма интересный комплекс сульфидов, представленных пиритом, марказитом, сфалеритом, халькопиритом и галенитом. Автор считает их вторичными минералами гидротермального происхождения, что подтверждается следующими фактами: 1) приуроченностью их к тонким вертикальным трещинам; 2) парагенезисом их с явно вторичными карбонатами, 3) приуроченностью их к разнообразным типам пород различного генезиса; 4) наличием секреционных форм выделений и явлений метасоматич. замещения сульфидами компонентов боковых пород. Гидротермальные явления связаны с верхнефранским вулканизмом. М. К.

32268. Исследование процессов окремнения. Полкунов В. Ф., Бюл. наук студ. конференції, 1954, року. Частина 2. Львів, Вид-во ун-ту, 1955, 43—45

Изучались окремневшие деревья (ОД) и отчасти бурые угли в горизонте нижнего тортона во Львовской области. Замещающие минералы — опал, халцедон, кварцит и кварц. Найдены мелкие включения янтаря в кварце, что подтверждает его образование на месте. Хим. состав ОД (в %): H_2O^{-110} 0,22; H_2O^{+110} 1,73; SiO_2 97,4, CaO 0,81; Fe_2O_3 0,32. Привнос SiO_2 мог осуществляться как коллоидными, так и истинными р-рами и частично в виде $CaSiO_3 \cdot CaSiO_3$. Между замещающими минералами наблюдаются переходы: опал-халцедон — кварцин — кварц. Характер замещения древесины — метасоматич. Делается вывод, что на скорость процессов окремнения влияют вмещающиеся породы. Д. К.

32269. Геохимическое изучение гранита. 1. Химический состав контактовых зон вокруг ксенолитов в граните. Хамагути, Курода, Горай (花崗岩に關する地球化學的研究. 第1報. 花崗岩中の捕獲岩の周圍に發達する環狀帶の化學組成. 浜口博., 黑田六郎, 午來正夫), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1953, **74,** № 6, 476—479 (япон.)

Вокруг ксенолитов фельзита (I) в розовых гранитах (II) плоскогорья Абукума (Япония) развиты переходные зоны: пегматитовая (III), мелкозернистого гранита (IV) и грубозернистого серого гранита (V). Средняя часть IV несколько более обогащена биотитом, чем краевые части. I, II и III относятся к адамеллитовому типу и характеризуются одинаковым содержанием плагиоклаза и калиевого полевого шпата. V беден калишпатом и по составу приближается к тронъемиту. Границы между зонами резкие. Хим. анализы I, II, III, IV и V выявили следующие закономерности. В пределах контактового пояса от V к III происходит уменьшение кол-ва Fe_2O_3 от 1,78 до 0,35, CaO от 2,99 до 0,94, MgO от 0,50 до 0,07. MnO от 0,062 до 0,023, P_2O_5 от 0,42 до 0,013%. Кол-во K_2O от 1,35% в V увеличивается до 3,09% во III. IV характеризуется максим. содержанием SiO_2 (76,64), FeO (1,64, при большом кол-ве биотита 2,00), TiO_2 (0,16) и миним. содержанием Na_2O (3,19) и Al_2O_3 (12,81%). По сравнению с I и II в контактовом поясе имеет место обогащение Fe_2O_3, FeO, MnO, MgO, CaO и объединение SiO_2, Al_2O_3 и K_2O. Хим. состав I и II почти одинаков; исключение составляют TiO_2 (0,03% в I и 0,20% в II) и P_2O_5 (соответственно 0,160 и 0,16%), причем среднее содержание этих компонентов в контактовых зонах занимают промежуточное значение. Выявленные различия в хим. составе автор объясняет дифференциацией гранитной магмы в контакте с ксенолитами и процессами диффузии. Г. В.

32270. Интрузивный комплекс Оконджедже в Юго-Западной Африке. Симпсон (The Okonjeje igneous complex, South-West Africa. Simpson E.S.W.). Trans. and Proc. Geol. Soc. S. Africa, 1954, **57,** № 125—160, 172 (англ.)

Геологическое и петрографич. описание интрузивного тела размером ~20 *км*² в районе Дамараленд, близ Калкфилда. Интрузив разделяется на две разновозрастные серии, образовавшиеся в результате фракционной кристаллизации одной материнской магмы: 1) толеитовую серию и 2) серию щел. пород. К первой серии относится ряд пород от оливинового габбро до сиенитов, ко второй — от оливинового габбро и эссекситов до пуласкитов, фойялитов и тогнуаитов со свитой даек щел. лампрофиров. В 32 образцах пород и отдельных минералов (пироксенов и амфиболов) определялись хим. и спектральным методами: SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, FeO, MnO, MgO, CaO, Na_2O, K_2O, H_2O^+, H_2O^-, P_2O_5, Ga, Cr, V, Mo, Li, Ni, Co, Sc, Zr, Y, La, Sr, Rb, Ba, Pb, Tl. Г. В.

32271. О признаках ассимиляционного происхождения гранитоидных пород. Исамухамедов И. М., Тр. Среднеаз. ун-та, 1955, вып. 63, 39—52

На примере гранитоидных массивов Средней Азии (по литературным данным) автор указывает на значительное распространение пород ассимиляционного происхождения. Признаки такого генезиса могут быть разделены на геологич., петрографич. и хим. Геологич. признаки включают зональное строение массива (зональность прямая и обратная, вертикальная и горизонтальная), наличие гибридизирующих агентов (ксенолитов и шлиров) и резкие колебания состава пород. К петрографич. признакам относятся: такситовое сложение, пойкилитовые включения одних минералов в другие, корродированная форма минералов, большое кол-во акцессорных минералов, необычный минералогич. состав и ненормальные колич. соотношения минералов. Химизм всех гибридных пород характерен тем, что на плоскости векторной диаграммы они соответствуют одним средним типам пород, а на известковой плоскости — другим типам. Г. В.

32272. Опоки из района Джезказгана. Кулагин С. К., Барбот-де-Марни А. В., Вестн. АН КазССР, 1953, № 9, 101—103

Три разновидности опок — белая (БО), желтая (ЖО) и фиолетовая (ФО) из морских палеогеновых отложений были подвергнуты хим., микроскопич., термич. анализам и технологич. испытаниям. Основная масса породы состоит из тонкодисперсного алюмосиликата типа галлуазита (55—60%) и опала (25—30%) с примесями кварца, серицита, лимонита и галита. В БО лимонит почти отсутствует. Хим. состав (в %): SiO_2 59,44 (БО) 67,12 (ФО), Fe_2O_3 2,56 (БО) 8,00 (ФО), Al_2O_3 12,68—14,96, CaO 1,22—1,32, MgO 0,14 (БО)

0,81 (ФО), SO_3 0,01—0,04, влага 2,21—3,23, потеря при прокаливании 6,75 (ФО) 10,17 (БО). Авторы предполагают, что из описанных опок может изготовляться известково-пуццолановый цемент марки не ниже „100"
Г. В.

32273. **Образование стилолитов после литолизации твердых пород.** Даннингтон (Stylolite development post-dates rock induration. Dunnington H. V.), J. Sediment. Petrol., 1954, **24**, № 1, 27—49 (англ.)

В отличие от Шоба (Shaub B. M., J. Sediment. Petrol., 1939, **9**, 47—61) автор показывает на ряде примеров, что образование стилолитов могло происходить лишь после того, как известняки превратились в твердую породу. При уплотнении породы, главным образом на позднейших стадиях диагенеза, происходит выжимание воды. Существующие стилоловые пласты обусловливают движение подземных вод, что способствует миграции нефти. М. К.

32274. **«Протонефть» современных теорий нефтеобразования (Обзор существующих представлений). Порфирьев В. Б.,** Изв. АН СССР, сер. геол., 1955, № 6, 14—28

Рассмотрены схемы природного образования нефти, данные различными авторами. Образование нефти происходит в две стадии: 1) стадия биохим. переработки исходных скоплений; 2) стадия геологич. метаморфизма продуктов этой переработки. Такая двустадийность обусловливает наличие промежуточных субстанций—«первичной нефти». «Первичная нефть» не имеет асфальтоообразной субстанции; это легкая жидкость, содержащая большое кол-во продуктов термич. деструкции. Обилие промежуточных форм между «первичной» и «настоящей» нефтью затрудняет их разграничение. А. Ф.

32275. **Железорудное месторождение Конакри в Французской Гвинее (Западная Африка). Шейбе** (Die Eisenerz-Lagerstätte Conakry in Französisch-Guinea (Westafrika). Scheibe Ernst Albrecht), Stahl und Eisen, 1954, **74**, № 4, 215—219 (нем.)

Отмечается особое значение латеритных железорудных месторождений тропич. климата, которые по своим запасам, технологич. характеру руд и примесям ценных компонентов, главным образом хрома, могут соперничать с магнетитовыми и оолитовыми месторождениями. Африканское месторождение Конакри, известное с конца прошлого столетия, представлено латеритной корой выветривания на дунитах, состоящих почти целиком из оливина. В вертикальном разрезе общая мощность рудоносной коры выветривания колеблется от 30 до 50 *м*. Содержание Fe в подстилающих коренных дунитах ~10—12%, Cr 0,1—0,4%. В рудах содержание Fe 45—55%, Cr 0,25—2%. Г. Н.

32276. **Факторы, изменяющие отношение арагонит/кальцит в карбонатсодержащих морских организмах. Ловенштам** (Factors affecting the aragonite: calcite ratios in carbonate-secreting marine organisms. Lowenstam Heinz A.), J. Geol., 1954, **62**, № 3, 284—322 (англ.)

Изучалось влияние т-ры на минералогию скелета морских организмов. Арагонит и кальцит определялись посредством рентгеноанализа. Установлено, что организмы, в которых при повышении т-ры увеличивается относительное содержание арагонита, имеют более широкое распространение, чем считалось ранее, и что они связаны серией переходов с теми группами, в которых не наблюдается таких изменений. Показано, что в своем развитии виды локального морского населения переживают сезонные изменения. Некоторые отклоненения от нормы объясняются возможным «влиянием солености» в слабосоленых водах. Соотношения арагонита и кальцита в некоторых бермудских пелициподах зависят от средних т-р, которые определялись посредством изотопного анализа. Высказываются соображения по поводу образа жизни видов, в которых изменение т-ры приводит к изменению минералогии скелета.
В. К.

32277. **О структурных особенностях сингенетических и диагенетически измененных отложений галита и сильвина. Кореневский С. М.,** Зап. Всес. минералог. об-ва, 1954, часть 83, № 1, 48—56

Автору удалось в лабор. условиях воспроизвести формирование сильвина и галита при некотором охлаждении нагретого р-ра в 1-й период зарождения и роста скелетного образования минерала и дальнейшего его формирования при постоянной т-ре и конц-ии р-ра. В природе этот случай соответствует летней садке солей. При быстром же охлаждении насыщ. р-ра минеральные агрегаты приобретают иные формы, что соответствует естественным условиям в осенне-зимний период. Изучение структурных особенностей этих минералов в ископаемых залежах позволяет расшифровать условия их формирования в солеродных бассейнах и предугадать степень тектонич. осложненности данных участков и возможный тип соляных структур.
М. К.

32278. **Гипсы верхнего тортона юго-западной окраины Русской платформы. Кудрин Л. Н.,** Уч. зап. Львовск. ун-та, 1955, **35**, 129—161

Для рассматриваемой территории гипсы и генетически связанные с ними породы автор относит к нижнему горизонту верхнего тортона, трем фациям: 1) гипсо-ангидритовой (осадки осолоненных заливов); 2) карбонатных отложений (осадки заливов); 3) песчаных отложений (осадки верхней части сублиторали). Названные фации могли образоваться при следующих условиях. Гипсо-ангидритно-известняковый бассейн в начале верхнего тортона затопил большую площадь, где началось хемогенное осадконакопление. В условиях аридного климата началось усиленное испарение воды с поверхности бассейна и высасывание больших масс воды из мирового океана, аналогичное наблюдающемуся в настоящее время для Кара-Богаза. Поступающая пресная вода поверхностного стока в бассейн распространялась как бы веером по его поверхности. Чем дальше от веера поступающей воды и чем глубже от него, тем большим уд. весом характеризовались воды бассейна и как максимум достигали 2,8. При таком уд. весе начиналась садка ангидрита. Образование же гипса может происходить при уд. весе 2,3. В прибрежной полосе отлагались карбонатные осадки, дальше от берегов — углекислые соли Ca и Mg, еще дальше — сернокислые соли Ca. В результате процессов диагенеза и эпигенеза они превратились в известняки, гипсы и ангидриты. М. К.

32279. **Переходы между аплитами и пегматитами в зонах контакта гранитных массивов района концессии Симетена в Калиме (Маниема, Бельгийское Конго). Варламов** (Transitions entre les aplites et les pegmatites dans les zones de contact des massifs granitiqus des concessions de Symétain à Kalima (Maniema, Congo Belge). Varlamoff N.), Bull. Soc. géol. Belgique, 1953—1954, **77**, № 4, 5, 6, 101—116 (франц.)

Изучались, с точки зрения текстуры и хронологии, переходные породы между аплитами и чистыми пегматитами. Сравнивая основные литературные данные с фактами, наблюдающимися в районе Калимы, автор приходит к заключению, что одна и та же остаточная магма, поступая в трещины, может в зависимости от условий охлаждения и скорости выделения летучих компонентов, дать начало аплитам, или пегматитам, или же породам промежуточной текстуры. Наблюдения, сделанные во внутренних частях гранитных мас-

сивов, показывают, что каждому типу пегматитов, повидимому, соответствует определенный тип аплита. В иных случаях встречаются породы смешанной текстуры соответствующего минералогич. состава. Эти данные указывают, что не существует «одного» аплита, но имеется серия пород аплитовой текстуры, которые кристаллизуются между эпимагматич. этапом А. Е. Ферсмана и фазой Е пневматолитового этапа, отвечающего образованию пегматитов с бериллом. В. К.

32280. **О перспективной оценке бокситорудных районов в связи с генезисом глиноземистых растворов.** **Волков А. Н.,** Изв. АН КазССР, сер. геол., 1955, вып. 20, 148—166 (рез. казах.)

Рассматриваются три главных фактора, определяющие образование бокситов (Б): источник глинозема, условия его миграции и накопления и условия сохранения месторождения до наших дней. Гипотеза связи бокситообразования с сульфидами, при справедливости ее теоретич. положений, является явно недостаточной. Основная роль в разложении алюмосиликатов и выносе глинозема при этом принадлежит не сильнокислым р-рам, возникающим за счет сульфидов, а биохим. выветриванию. Показано, что биохим. выветривание может происходить даже в сильнокислой среде. Миграция и накопление глинозема рассматриваются с точки зрения его физ.-хим. особенностей, главным образом растворимости в воде при различных значениях pH. Делается вывод о справедливости как хемогенной, так и латеритной гипотез образования Б, и что, хотя все месторождения Б СССР хемогенного типа, не исключена возможность обнаружения месторождений латеритных. Д. К.

32281. **Об эпигенетической минерализации в породах кристаллического фундамента и нижней части осадочного покрова Западной Башкирии.** **Гаррис М. А.,** Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 2, 329—331

В докембрийских породах Зап. Башкирии прослеживаются 2 минералогич. ассоциации (МА): 1-я, наиболее распространенная, представлена пиритом, кальцитом, кварцем, хлоритом и серицитом; 2-я —карбонатом, кварцем и альбитом. В вышележащих девонских отложениях встречена 3-я МА, куда входят пирит, сфалерит и кальцит. Минералогич. сходство дает некоторое основание полагать, что все три МА представляют единую парагенетич. ассоциацию, в которой принимали участие водн. р-ры пиритово-кварцево-карбонатной минерализации. Все эти минералы можно рассматривать как гидротермальные образования, приуроченные к девонскому вулканизму. Имеющиеся отличия названных МА друг от друга обусловлены возрастной и генетич. спецификой. М. К.

32282. **Опыты плавления основных пород среднего Приднепровья.** **Вербицкий П. Г.,** Зап. Всес. минерал. о-ва, 1954, **83**, № 2, 153—157

Испытаниям были подвергнуты некоторые разновидности диабазов с целью выяснения пригодности их для каменного литья. Отмечена зависимость т-ры плавления пород от минералогич. состава. Порядок плавления отдельных минералов (сначала роговая обманка, затем пироксен и плагиоклаз и в последнюю очередь микропегматитовые прорастания кварца и калиевого полевого шпата) не согласуются с существующими теоретич. выводами, что, повидимому, объясняется несоответствием термодинамич. природных и лабораторных условий. Метаморфизованные диабазы, в которых пироксен полностью замещен роговой обманкой, а также диабазы с титаномагнетитом плавятся при т-ре 1180—1200°. Диабазы, состоящие из плагиоклаза (лабрадора), пироксена и микропегматитовых прорастаний кварца и калишпата, плавятся при более высокой т-ре ~1250°. Различия в хим. составе прямо не отражаются на т-ре плавления. Приводятся 26 хим. анализов исследованных пород. Г. В.

32283. **Новый метод выделения малых количеств свинца.** **Старик Ф. Е.,** Бюлл. Комис. по определению абсолют. возраста геол. формаций АН СССР, 1955, вып. 1, 45—46

Описан новый метод выделения малых кол-в Pb из природных образований любого состава, основанный на применении фторидов редкоземельных элементов и Ca в качестве осадителя Pb. Метод проверен на препаратах RaD и минерале вииките и показал полную его применимость. Его преимущество состоит в значительном упрощении хода анализа. И. З.

32284. **Проблемы педохимии.** **Стшемский** (Problemy pedochemii. **Strzemski Michał**), Przegl. geol., 1955, № 10, 459—467 (польск.)

Предложено геохимию почвы называть «педохимией» и различать понятие «химия почвы» как статическое от динамического «педохимия». Рассмотрен также вопрос происхождения, значения, нахождения, распределения и формы наиболее важных макро,- микро- и ультрамикроэлементов почвы. Отмечено, что с точки зрения биологич. значения и педохимии имеется мало сведений о ряде элементов: Li, Be, Sc, редких землях, Zr, Cd, Ga и Sn. Н. Л.

32285. **О новейших методах исследований глинистых минералов.** **Викулова М. Ф.** Тр. Всес. совещания работников минералого-петрогр. лабораторий. М., Госгеолтехиздат, 1955, 20—48

Обзор. Библ. 22 назв. М. Я.

32286. **Образование глинистых минералов в тропических почвах.** **Шауфельбергер** (Tonbildung in tropischen Böden. **Schaufelberger P.**), Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1955, **35**, № 1, 168—184 (нем.)

Освещаются условия образования глинистых минералов в процессе выветривания почвы и устанавливается зависимость между минералообразованием и спецификой тропич. климата. Проводится четкое разграничение глинистых минералов на возникшие в процессе почвообразования и в процессе выветривания почвы. Рассмотрены примеры образования минералов группы каолинита в почвах Гавайев, Испанского Марокко, Колумбии, Южной Африки, Пуэрто-Рико, Индонезии и минералов группы монтмориллонита в почвах Испанского Марокко, Эквадора, Пуэрто-Рико и др. Г. В.

32287. **Физико-химические исследования коллоидно-дисперсных минералов третичного комплекса Апшеронского полуострова и Кировабадского района.** **Сеидов А. Г.,** Изв. АН АзССР, 1955, № 7, 51—66 (рез. азерб.)

При расшифровке термограмм учитывались хим. анализы глин (Г) различных районов Апшеронского п-ова. Установлен полиминер. состав исследуемых Г, который в отличие от бейделитово-гидрослюдистых Г акчагыльского возраста носит гидрослюдисто-иллитовый характер. Независимо от толкования минералогич. природы Г термограммы настолько типичны, что могут служить корреляционным признаком при сопоставлении разрезов Тr комплекса Апшеронского п-ова. Таким образом стратиграфич. границы продуктивной толщи и понтич. отложений, лишенные микрофауны, можно определять путем термич. исследований. Делается вывод, что накопление осадков Тr комплекса происходило в основном в щел. условиях, но все же временами имела место и слабокислая среда. Д. К.

32288. **Углекислота и углекислотные выделения в горных выработках.** **Бургхардт** (Kohlensäure und Kohlensäureausbrüche im Bergbau. **Burghardt W.**), Bergbau-Rundschau, 1955, **7**, № 9, 512—514 (нем.)

Выделение CO_2 в горных породах автор связывает с современной вулканич. деятельностью в глубинах Земли. В Германии отмечены следующие районы с повышенным выделением CO_2: Вулканический Эйфель (Герольштейн), Средний Рейнталь (Броль и Хённинген), Вестервальд (Зельтерс и Зирсхан), Неккар (Эйах) и Вестфалия (Герсте в районе Дрибурга). Особым источником CO_2 являются угольные пласты (Нижняя Силезия). Г. В.

32289. Термическое травление. Карякин Л. И., Пятикоп П. Д., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1955, **84,** № 4, 459—461

Кроме известных трех видов травления — хим., электролитич. и светового — автор выделяет четвертый вид — термич. травление, открытое им при изучении хромшпинелидов. Нагревание аншлифа хромитовой руды при 600—650° в течение 5—8 мин. приводит к появлению на полированной поверхности светлых анизотропных участков гематита. Последний образуется при окислении закиси Fe, входящей в состав хромшпинелида. Структура гематитовых выделений решетчатая,напоминающая структуру распада твердых р-ров. При более сильном нагревании полоски гематита становятся изотропными, повидимому, вследствие образования маггемита, а потом магнетита. Установлено, что гематит легче образуется, если закисное железо входит в состав хромита, а не магнетита. Не исключена возможность, по мнению автора, применения данного метода для открытия других элементов с разной валентностью. Приводятся результаты двух анализов хромшпинелидов: из Кемпирсайского и Сарановского месторождений. Г В

32290. Определение капиллярных свойств пористых пород. Киллер (Određivanje kapilarnih svojstava jezgara. Killer M.), Nafta (Zagreb), 1954, **5,** № 6, 153—159 (хорв.; рез. англ., нем.)

Описаны методы определения капиллярного давления в зависимости от степени насыщения пористой среды жидкостью, основанные на использовании принципа Пурселла — нагнетания ртути (Purcell W. R., J. Petrol. Technol., 1949, № 2, 39). Капиллярная проницаемость, вычисленная из данных по давлению ртути, хорошо согласуется с непосредственно измеренной, если литологич. фактор F в ур-ниях Пурселла принять равным 0,114 для кернов пород с низкой проницаемостью (0,948—39,0 *мдарси*). В. А.

32291. Радий и торий X в некоторых питьевых водах. Стени (Radium and thorium X in some potable waters. Stehney A. F.), Acta radiol., 1955, **43,** № 1, 43—51 (англ.; рез. франц., нем.)

Концентрация радия в поверхностных водах или неглубоких источниках в районе Чикаго низкая ($\sim$0,1 *μμкюри/л*). Вода источников, которая проникает в Галесвилльский песчаник кембрийской эпохи на глубине $\sim$500 *м* близ Чикаго, содержит 3—8 *μμкюри* Ra^{226} на 1 *л* и приблизительно столько же Ra^{224} (ThX). Это, повидимому, наибольшая конц-ия радия, найденная до настоящего времени в питьевых водах США. Кол-во населения, пользующегося водой этих источников, превосходит 100 000 человек. Содержание Ra^{226} в питьевой воде Франкфурта на Майне (Германия) менее 0,3 *μμкюри/л* (по прежним определениям $>$300 *μμкюри/л*), в воде Питтсбурга в Пенсильвании $<$1 *μμ кюри/л* (по прежним определениям 143 *μμкюри/л*). В. К.

32292. Изменение содержания солей в прибрежных озерах на острове Хоккайдо. Минато, Китагава (海岸湖の鹹度の變化. 湊正雄, 北川芳男), 陸水學雜誌, Рику суйгаку дзасси, Japan. J. Limnol., 1955, **17,** № 1, 1—3 (япон.; рез. нем.)

В глубоких слоях оз. Абасири соленость с 1933 по 1950 г. увеличилась более чем в 10 раз; то же явление наблюдалось и в оз. Томбецу (наблюдения 1939 и 1953 гг.). Вероятная причина осолонения — опускание суши. В. К.

32293. Пути рационального использования естественных водоемов в средней части Кустанайской области. Муравлев Г. Г., Вестн. АН КазССР, 1955, № 10, 56—65

Приведены результаты хим. анализов воды и даны краткие характеристики некоторых озер, родников и речек Семиозерного и Кушмурунского районов и ила озер Капкан и Средний Жар-Куль Семиозерного района Кустанайской области. Эти водоемы расположены в зоне недостаточного увлажнения, где испарение с водн. поверхности в 3 раза превышают сумму осадков (170—300 *мм* в год); большую роль в режиме наполнения озер и котловин водой играют зимние осадки, условия и режим таяния снега весной. Все это определяет особенности природы изученных водоемов, что и должно учитываться при их использовании. В. К.

32294. Некоторые закономерности в формировании химического состава озерных рап материковых минеральных озер. Эпштейн В. В., Гидрохим. материалы, 1955, **24,** 99—101

В результате диффузионных процессов между илами и рапой возможна метаморфизация озерной рапы как от карбонатного типа в хлоридный, так и обратно. Процессы биохим. сульфат-редукции в иловых р-рах, связанные с накоплением сернистых соединений и гидрокарбонатов и с выделением свободной CO_2, ведут к растворению карбонатов Ca и Mg и обусловливают возможность вытеснения поглощенного илами Na^+. Ионы HCO_3^-, CO_3^{2-} и Na^+, диффундируя из иловых р-ров в рапу, повышают ее щелочность, чему также способствует питание озер щел. грунтовыми водами из солонцовых горизонтов; одновременно происходит выпадение карбонатов Ca и Mg. Если нарастание относительной щелочности рапы одновременно сопровождается эквивалентным повышением конц-ии ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} вследствие их диффузии из иловых р-ров, то повышение щелочности носит обратимый характер. Необратимая метаморфизация рапы в сторону ощелачивания происходит лишь при условии, что избыточная относительная щелочность уравновешивается также и ионом Na^+, что имеет место в озерах глауберового и щел. типа. В гипсующихся озерах прирост относительной конц-ии Ca^{2+} и Mg^{2+} значительно выше прироста щелочности и SO_4^{2-}-иона; часть ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} уравновешивается Cl^--ионом; в этом случае при сгущении рапы выпадут в осадок карбонаты Ca и Mg и $CaSO_4$, избыток же Ca и Mg останется в рапе в виде хлоридов, т. е. процесс метаморфизации пойдет по направлению к хлоридному типу озер. В. К.

32295. О проблеме «оборачиваемости» биогенных элементов в водоемах и о направлении исследований при ее изучении. Дацко В. Г., Гидрохим. материалы, 1955, **23,** 11—18

Дано теоретич. определение понятия оборачиваемости биогенных элементов в водоемах и определение величины продукции органич. в-ва в водоеме за вегетационный период, изучение баланса биогенных элементов в зоне фотосинтеза, изучение баланса органич. в-ва в водоеме. Согласно вычислениям автора, годовой приход органич. в-ва в Азовском море, равный 35 400 тыс. *т*, слагается из продукции фитопланктона 34 000 тыс. *т*, поступления со стоком рек Дона и Кубани 1000 тыс. *т* и поступления из Черного моря при водообмене 400 тыс. *т*. Годовой расход органич. в-ва состоит из отложения в грунт 4300 тыс. *т*, выноса в Черное море при водообмене 1 000 тыс. *т* и изъятия органич. в-ва из водоема при миграции и вылове животных 105 тыс. *т*. Разность между приходом и расходом орга-

нич. в-ва дает кол-во в-ва, подвергающегося минерализации (29 995 тыс. *т*). Исходя из данных по содержанию соединений P и N в воде Дона, Кубани и Азовского моря и по поступлению их из других источников, можно определить кол-во используемого фитопланктоном P в 26 тыс. *т* в год и в 167 тыс. *т*, в то время как для продукции 34 млн. *т* фитопланктона требуется ~205 тыс. *т* P и 1120 тыс. *т* N. Таким образом, эти элементы за вегетационный период должны обернутся 7—8 раз, что согласуется с результатами опытов по разложению органич. в-ва отмершего планктона (Скопинцев Б. А., Докл. АН СССР, 1947, **58**, № 8). Зная коэфф. оборачиваемости биогенных элементов, можно подсчитать колебание продуктивности органич. в-ва в Азовском море в разные годы в зависимости от колебания стока рек, что особенно важно в связи с зарегулированием их стока. В. К.

32296. **Некоторые данные о содержании органического углерода в реках в зимнюю межень.** Скопинцев Б. А., Гидрохим. материалы, 1955, **23**, 36—38

Сообщаются данные содержания органич. C в пробах некоторых речных вод, собранных в марте 1941 г. в период зимней межени. Абс. содержание органич. C и окисляемости почти всюду ниже соответствующих данных по этим рекам для августа 1940 г. (Докл. АН СССР, 1948, **61**, № 2), но отношения O перманганатной окисляемости в кислой среде к C органич. близки к соответствующим значениям для тех же рек в летний период; это указывает на близость состава и природы органич. в-ва речных вод в периоды зимней и летней межени, когда питание рек происходит в основном за счет грунтовых вод. В. К.

32297. **О некоторых факторах, влияющих на химический состав пресных вод Швеции.** Горем (On some factors affecting the chemical composition of Swedish fresh waters. Gorham Eville), Geochim. et cosmochim. acta, 1955, **7**, № 3/4, 129—150 (англ.)

Установлено, что общая конц-ия солей в озерах Упланда и в некоторых озерах Даларны зависит от их высоты над уровнем моря, где между озерами высокой и низкой трофии имеется определенное различие в соотношениях ионов. В Даларне глухие озера богаче K и беднее Ca, чем проточные озера, что обусловлено большим влиянием биологич. фактора в последних; бедность глухих озер Даларны сульфатами связана с медленным в них водообменом. Из катионов Na преобладает в болотных водах верхового типа, Ca — низового типа. Содержание Fe увеличено в слабо минерализованных водах, особенно в Норланде, а кол-во Mn— в трофных водоемах каждой области, исключая известковую площадь Сильяна, где оно наименьшее. Fe и Mn содержатся в бо́льших кол-вах в мелких озерах, чем в глубоких. P встречается в наименьших кол-вах в озерах известковой площади Сильяна, в наибольших — в глухих озерах Даларны, в то время как наименьшие кол-ва N наблюдаются в мало минерализованных водах, особенно в Норланде, а наибольшие — в более трофных водах каждой области (кроме площади Сильяна). Кол-во Sr, зависящее от общей конц-ии ионов, в менее минерализованных водах несколько больше в % от всех ионов. В. К.

32298. **Изменение состава ирригационных почв в зависимости от качества оросительных вод.** Торн, Торн (Changes in composition of irrigated soils as related to the quality of irrigation waters. Thorne D. W., Thorne J. P.), Soil Sci. Soc. America Proc., 1954, **18**, № 1, 92—97 (англ.)

Исследовали 14 различных почвенных участков при орошении их водами 12 различных источников. Для каждой воды выделяли на участке площадь, часть которой не орошали. Пробы почв анализировали по электропроводности ее водн. вытяжки, содержанию карбонатов, емкости поглощения и по кол-ву поглощенных Na и K. Карбонаты определяли титрованием. Для определения емкости поглощения почву обрабатывали CH_3COONH_4 и отгоняли адсорбированный аммоний с NaOH. Na и K определяли спектроскопически. Почвы были свободны от гипса, но содержали различные кол-ва $CaCO_3$ и $MgCO_3$. Выщелачивание извести из почв происходит при орошении их водами с электропроводностью ~2 *мв/см*. При водах низкого солевого состава происходит накопление извести в почвах. Увеличение содержания Ca и Mg в водах снижает кол-во извести в почвах. Проведенные опыты не подтвердили предположения, что карбонаты и бикарбонаты изучаемых ирригационных вод способствуют накоплению карбонатов в почвах или увеличению содержания поглощенного Na. А. Ф.

32299. **К вопросу содообразования в природных водах.** Перова Н. И., Тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1955, **31**, 89—97

Произведена проверка опытным путем гипотезы содообразования проф. Дурова, основанной на коллоидно-химическом поглощении грунтами многовалентных ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-}. Содовую воду готовили из водных р-ров $Ca(HCO_3)_2$ и Na_2SO_4 в конц-иях, близких к содержанию их в природных водах. Адсорбентами служили: свежеосажденные гидроокиси Fe, Al и Cr; окислы Fe, образованные при ржавлении железных пластин; силикагель; силикаты Fe и Al; смеси свежеосажденных силикагеля и геля гидроокиси Fe в различных соотношениях; природные осадочные породы — глины, аргиллит и сланец. Изучение проводили двумя методами: аналитическим и с мечеными атомами. По методу 1 адсорбент заливали определенным объемом синтетич. воды с известным содержанием ионов Ca^{2+}, HCO_3^-, Na^+ и SO_4^{2-} и выдерживали 25 суток. Определяли в воде содержание тех же ионов. Для метода 2 использовали радиоактивные р-ры $Na_2S^{35}O_4$ и $Ca^{45}Cl_2$. Опыты проводили на установке типа Б. Замеряли число импульсов в 1 мин. в 0,1 *мл* исходного р-ра. Определенный объем адсорбента заливали 50 *мл* исходного р-ра, взбалтывали 5 мин., отфильтровывали и в 0,1 *мл* фильтрата замеряли число импульсов. Время адсорбции 5 мин., 1,0, 6,0 и 24 часа. Оба метода показали, что Ca^{2+} адсорбируют все испытанные адсорбенты. Адсорбция SO_4^{2-} не всегда была обнаружена. Адсорбция SO_4^{2-} идет в условиях повышенного отношения $R_2O_3 : SiO_2$ на свежеобразованных гидратах окислов и в кислой среде. А. Ф.

32300. **Химические составы речных и озерных вод междуречья Волги и Урала.** Дружинин И. Г., Буйневич Д. В., Зиновьев А. А., Тр. Ин-та химии АН КиргССР, 1955, вып. 6, 87—99

Речные воды Прикаспийской низменности между реками Волгой и Уралом разделяются на три типа: хлоридно-сульфатные, карбонатно-хлоридные и карбонатные. Воды Волги и Урала относятся к карбонатно-хлоридному типу; в них содержание карбонатов Ca и хлоридов Na и Mg составляют почти 80% на сухой остаток. Воды рек Бол. и Мал. Узень, Мухора и др. относятся к хлоридно-сульфатному типу с сульфатами и хлоридами Ca, Mg и Na в качестве главных компонентов. Воды пресных озер Бол. и Мал. Айдена, Рыбного Сакрыла относятся к хлоридно-сульфатному типу. Вода оз. Шунгай относится к чисто карбонатному типу. Рассолы соляных озер по хим. составу разделяются на сульфатные (Арал-сор, Батпак-сор) и хлоридные (Баскунчак, Хаки-сор, Баткуль и др.) по классификации Н. С. Курнакова. В. К.

32301. **Водоносный горизонт континентальных олигоценовых отложений южной части Эмбенской об-**

ласти и его практическое значение. Дегтярев С. С., Уч. зап. Саратовск. гос. пед. ин-та, 1955, вып. 19, 195—201

Водоносный горизонт в песках конденсационного и инфильтрационного происхождения обычно располагается на повышенных элементах рельефа — водоразделах, вершинах останцов и пр. Дебит колодцев и источников зависит от величины водосборной площади, достигая иногда 3 *л/сек*. Качество воды относительно удовлетворительное. Кол-во Cl колеблется в пределах 18—448 *мг/л*, SO_4 20—305 *мг/л*, общая жесткость 4—36°. М. К.

32302. **Радиоактивность вод Славинки, расположенной под городом Люблином. Трембачовский** (Promieniotwórczość wód na Sławinku pod Lublinem. Trembaczowski Emanuel), Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, 1953, **8**, № 6, 15—24 (польск.)

Радиоактивность вод Славинковских источников исследовали при помощи эманометра, состоящего из электрометра с золотым листочком и ионизационной камеры. Чувствительность электрометра 1,34 *в* на 1 деление шкалы окуляра; электростатич. емкость камер: 6,45 и 6,75 *см*. Точность метода ~3%. Удаление радона из воды производили по методу циркуляции. В результате исследований установлено, что активность источников 1,12, 1,43 единицы Махе, а колодезной воды 1,63. По активности эти воды близки к источникам известных в Польше курортов. А. Ф.

32303. **Химические аспекты океанографии. Барнс** (Chemical aspects of oceanography. Barnes H.), Lect., Monogr. and Repts Roy. Inst. Chem., 1955, № 4, 1—29 (англ.)

Обзор. Библ. 50 назв.

32304. **О содержании органического вещества в воде Азовского моря до зарегулирования стока реки Дон. Дацко В. Г.,** Гидрохим. материалы, 1955, **23**, 3—10

Учет органич. в-ва в Азовском море в 1949—1950 гг. производился путем определения органич. С азотнокислым методом (Докл. АН СССР, 1950, **73**, № 2). В 1949 г. (35 проб) наиболее высокое среднее содержание С (7,78 *мг/л*) наблюдалось в апреле, к концу мая оно уменьшилось до 5,78 *мг/л*, затем до сентября увеличилось до 6,85 *мг/л*, а в ноябре вновь снизилось до 6,16 *мг/л*. В 1950 г. (37 проб) содержание органич. С в апреле—мае было более низким, чем в 1949 г., а в июне—сентябре — более высоким. Все эти колебания содержания С отражают изменения в жизнедеятельности фитопланктона, кол-во которого изменяется аналогичным путем. При раздельном определении истинно-растворенного, коллоидно-растворенного и взвешенного С органич. в-ва отмечается ясно выраженная зависимость между кол-вами всех этих форм С, изменяющимися в одном направлении, причем наиболее резко колебания выражены в содержании С взвешенного органич. в-ва, наиболее слабо — в содержании С истинно-растворенного в-ва. Средние кол-ва С растворенных и взвешенных в-в и их суммы в 1949 г. составляли в *мг/л*: 5,49; 0,97, 6,46; в 1950 г. 5,40; 0,68; 6,08. Среднее содержание общего органич. в-ва в 1949/1950 г. составляло 12,5 *мг/л*, при этом ~65% приходилось на истинно-растворенное, ~22—23% — на коллоидно-растворенное и ~12—13% на взвешенное. Содержание «живого» органич. в-ва, входящего в состав фитопланктона (в расчете на сухой вес) было в 30—40 раз меньше. В. К.

32305. **Гидрохимический сток рек Дуная и Днепра в Черное море. Алмазов А. М.,** Гидрохим. материалы, 1955, **23**, 39—47

На основании среднемесячных данных по хим. составу воды низовьев рек Дуная у г. Рени и г. Измаила и Днепра у Каховки — Берислава вычислен сток растворенных в-в этих рек в Черное море. Солевой сток Дуная в млн. *т* в 1948 г. 59,7; в 1949 г. 42,2; в 1950 г. 52,5; в 1949/1950 г. 45,6; в средний по водности год 54 млн. *т*. Через Килийский рукав Дуная выносится в море $^2/_3$ кол-ва солей, сбрасываемых Дунаем. Твердый сток Дуная: в 1949/1950 г. 41,3, в средний по водности год 54 млн. *т* взвешенных в-в. Биогенный сток Дуная в 1949/1950 *г* тыс. *т*: N 107,2; P 17,5; Si 767,0 , всего 891,7. Солевой сток Днепра: в 1951 г. 11,1, в 1952 г. 9,8, в средний по водности год 14,1 млн. *т* солей. Биогенный сток Днепра в 1951 г. тыс. *т*: N 22,1; P 2,2; Fe 4,6; Si 146,7, всего 175,6. Внутригодовое распределение солевого стока Дуная и Днепра соответствует распределению жидкого стока этих рек. У Дуная солевой сток распределяется в году относительно равномерно, у Днепра около половины годичного солевого стока приходится на весну. В. К.

32306. **О типах подземных вод в районе Карпат. Ткачук В. Г.,** Гидрохим. материалы, 1955, **23**, 62—69

Подземные воды района Карпат приурочены к пластам и прослойкам трещиноватых песчаников, залегающих среди глинистых сланцев или аргиллитов. Существуют два типа вод: хлоридно-натриево-кальциевые и натриевые. Последние делятся на следующие группы: гидрокарбонатно-натриевые, гидрокарбонатно-хлоридно-натриевые, хлоридно-гидрокарбонатно-натриевые, хлоридно-натриевые. В структурах глубинных складок встречается несколько горизонтов подземных вод, приуроченных к песчаникам ямненской серии, эоценовых отложений, менилитовой серии и поляницких слоев олигоцена. Воды этих горизонтов представляют собой высокоминерализованные рассолы хлоридно-натриево-кальциевого типа с общей минерализацией 200—250 *г/кг*; хим. состав этих вод типичен для глубоких зон закрытых структур. В районах полураскрытых структур (Внешние Карпаты) имеются благоприятные условия для движения в верхних горизонтах; с глубиной циркуляция вод затрудняется. Минерализация вод в этих районах изменяется от нескольких до десятков и сотен *г/кг* воды. С глубиной залегания вод возрастает минерализация и меняется тип воды от гидрокарбонатно-натриевого до хлоридно-натриевого или хлоридно-натриево-кальциевого. Воды подобного состава характерны для нефтеносных районов. Оценка нефтеносности района Карпат может быть дана по гидрогеологич. признакам. В. Б.

32307. **Оптические свойства органического вещества—водного гумуса поверхностных вод суши. Скопинцев Б. А., Крылова Л. П.,** Гидрохим. материалы, 1955, **23**, 31—35

В 44 образцах воды различных рек, озер и водохранилищ Европейской части СССР и особенно Московской области были определены цветность, коэффициент поглощения света, органич. С по методу мокрого сожжения и перманганатная окисляемость в кислой среде. Установлена линейная зависимость между коэфф. поглощения света в фиолетовой части спектра ($K_ф^{436}$) и цветностью фильтрованной воды; в то же время между $K_ф^{436}$ или цветностью, с одной стороны, и содержанием органич. С или окисляемостью, с другой, линейной зависимости нет, а наблюдается возрастание отношения коэфф. поглощения света или цветности к углероду или окисляемости с увеличением содержания в воде органич. в-ва. Это свидетельствует, что с увеличением содержания органич. в-ва возрастает в нем доля участия группы окрашенных соединений. Сопоставление отношений $K_ф^{436}$/С органич. для вод и почвенных гумусовых соединений говорит о том, что преобладающей частью водн. гумуса терригенного происхождения являются фульвокислоты. Отношение О окисляемости к

С органич. меньше единицы при малом содержании водн. гумуса и малом кол-ве окрашенных соединений и больше единицы при высоком содержании органич. в-в окрашенных соединений. В. К.

32308. Определение нитратов в прудовой воде. I, II. Голтерман (Determination of nitrate in pond-water. I. II. Golterman H. L.), Proc. Koninkl. nederl. akad. wetensch., 1955, **58**, № 2, 109—129 (англ.)

Подробное исследование условий колориметрич. определения нитратов с помощью 1) дисульфофенолового реактива и 2) ксиленола. Существующие прописи методов не дали удовлетворительных результатов при определении нитратов в прудовой воде. Необходимо предварительное удаление Cl^- избытком Ag_2SO_4, после чего избыток Ag^+ удаляется в ионообменнике и нитраты определяются в промывной воде после ее слабого подщелачивания и выпаривания досуха. При определении нитратов с помощью фенолдисульфокислоты ион SO_4^{2-}, внесенный с Ag_2SO_4, следует частично удалить с помощью $Ba(OH)_2$, однако при этом из прудовой воды соосаждаются и нитраты. При определении с помощью ксиленола остаток от выпаривания растворяется в 62,5% H_2SO_4, взбалтывается с ксиленолом, и образовавшийся нитроксиленол извлекается сначала бензолом, затем NaOH, после чего колориметрируется; по этому методу получены хорошие результаты. Приведена подробная инструкция определения нитратов в прудовых водах с помощью 2—4 ксиленола. В. К.

32309. Определение сульфат-иона в природной воде, содержащей большие количества ионов двух- и трехвалентного железа. Исаган (多量の鉄を含む天然水中の硫酸根の定量. 飯盛喜代春), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, **4**, № 3, 171—172 (япон.; рез. англ.)

При определении SO_4^{2-} в присутствии родизоната натрия в качестве индикатора, присутствие большого кол-ва Fe затемняет конечную точку титрования и смещает ее. Отделение Fe и других мешающих катионов осуществляется пропусканием р-ра через колонку катионита амберлита IR-120 типа R=H. При титровании вытекающего из колонки р-ра конечная точка отчетлива. Погрешность составляет +2,6%. Результаты произведенных по этому способу анализов воды сильно кислого минер. источника хорошо согласуются с результатами весового метода. Л. Х.

32310. Полевые гидрохимические лаборатории Всесоюзного научно-исследовательского геологического института в практике гидрогеологических работ. Резников А. А., Гидрохим. материалы, 1955, **24**, 12—15

Предложены несколько типов полевых гидрохим. лабораторий. Полевая лаборатория типа 1950 г. рассчитана на проведение 180—200 анализов воды, состоящих из определений: pH, Fe^{2+}, Fe^{3+}, NO_2^-, NO_3^-, NH_4^+, CO_3^{2-}, HCO_3^-, CO_2 (св.), CO_2 (агр.), SO_4^{2-}, Cl^-, Ca^{2+}, Mg^{2+}, жесткости. Полевая лаборатория для анализов воды при пеших маршрутах предназначена для рекогносцировочных гидрогеологич. работ. Она портативна, ее размер 10×18×20 *см*, вес 1—1,5 *кг*. Обеспечивает проведение у водоисточника ориентировочного анализа воды с помощью экспрессных пробирочно-капельных турбидиметрич. и колориметрич. методов. Анализ состоит из определений: pH, Fe^{2+}, Fe^{3+}, NO_2^-, NH_4^+, CO_2 (св.), HCO_3^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, Cl^-, Ca^{2+}, Mg^{2+}, жесткости. Полевая лаборатория для определения быстро изменяющихся компонентов предназначена для колич. определения CO_2, O_2, H_2S, Fe^{2+}, pH, NO_2^-, NH_4^+, т-ры воды. Размер ее 32 × 24 × 15 *см*, вес 3—4 *кг*. Полевая лаборатория для определения специфич. компонентов нефтяных вод предназначена для определения нафтеновых к-т, бора и ионов брома и иода. А. Ф.

32311. Некоторые замечания к методу определения щелочности. Матида (Some notes on the method of alkalinity determination. Matida Yoshihiro), Bull. Japan. Soc. Scient. Fisheries, 1953, **19**, № 5, 703—709 (англ.)

Рассмотрены различные методы определения щелочности пресных и соленых вод. Титрование с индикатором бромкрезоловым красным не всегда удобно, так как требует нагревания. При использовании метилового оранжевого и бромфенолового синего не отчетливо выражена точка перехода окраски. Использование сложного индикатора, состоящего из 0,02 *г* метилового красного и 0,01 *г* бромкрезолового зеленого, растворенных в 100 *мл* 95%-ного спирта, непригодно при микрометоде. Хорошие результаты дает индикатор, состоящий из равных объемов 0,1%-ного р-ра метилового оранжевого и 0,1%-ного водн. р-ра анилинового синего. Переход окраски происходит при pH 4,3 от зеленовато-коричневой (в щел. среде) к красновато-фиолетовой (в кислой среде). Для титрования используют горизонтальную микробюретку, изготовленную из мерной пипетки емк. 1,0 *мл*. Расхождение в определениях потенциометрич. методом и титрованием со сложным индикатором незначительное. Точность определения данного метода приблизительно ±2,5%. Величина щелочности и содержание CO_2 зависят от длительности хранения проб. воды. Приведены ур-ния, выражающие зависимость содержания $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$, $[H_2CO_3]$, $[CO_2]$ от величины щелочности и pH. А. Ф.

32312. К методике исследования почвенных, иловых и горных растворов. Крюков П. А., Гидрохим. материалы, 1955, **24**, 55—56

Для выделения почвенных, иловых и горных р-ров применяются два основных метода: отпрессовывание и замещение жидкостями; при влажных грунтах — центрифугирование. Предложена последовательность проведения анализа выделенных р-ров микрометодами: определяется pH со стеклянным электродом, общая конц-ия оценивается ориентировочно по величине электропроводности, сумма Cl и SO_4 — с помощью водородного катионита (СБС). Затем проводятся определения конц-ии Cl — потенциометрически; щелочности — титрованием с метиловым голубым и метиловым красным при продувании, в той же пробе Ca — оксалатным методом с ацидиметрич. концом; Mg — колориметрически с титановым желтым; сумма Ca и Mg — титрованием трилоном Б с кислотным хром сине-черным; Na — приближенно с натриевым стеклянным электродом и объемным цинкураниловым методом. О. Ш.

32313. Методика исследования грунтов, грунтовых и атмосферных вод при изучении геохимической обстановки в районе, подлежащем орошению на юге Украинской ССР. Буркcер Е. С., Гидрохим. материалы, 1955, **24**, 19—20

Изучалось содержание минер. солей в почве и подстилающих ее горных породах солей через атмосферу и хим. состав наземных и грунтовых вод. В почвах и грунтах водорастворимые соли исследовались в водн. вытяжках, соли Ca и Mg — в солянокислых вытяжках (0,2 н. HCl); в отдельных пробах определялась общая емкость поглощения и состав поглощенных оснований; содержание микроэлементов (Zr, V, Cr, Co, Ni, Cu, Pb, Ag, Sn и Mn) определялось полуколич. спектрографически, J и Br — химически. Разработаны объемные и колориметрич. методы определения малых кол-в ионов Cl, SO_4, Na, Ca и Mg в атмосферных водах и взве-

шенных в воздухе солях, а также метод сбора солей и пыли из воздуха. О. Ш.

32314. **Методика скорого микрообъемного анализа грунтовых вод, водных вытяжек и почвенных растворов засоленных районов. Поляков М. П.,** Гидрохим. материалы, 1955, **24**, 41—44

Предложены микрообъемные методы. Разработана техника микротитрования, обеспечивающая точность того же порядка как и при обычном титровании (средняя квадратичная ошибка не превышает 2—3% от определяемой величины), при экономии реактивов в 50 раз и расходе испытуемой жидкости около 7 *мл*. Для определения Ca и Mg рекомендуются различные варианты титрования версенатом (трилон Б), для SO_4— прямое титрование $BaCl_2$ с тетраоксихиноном, для CO_3, HCO_3 и Cl обычные методы. Правильность анализа рекомендуется проверять по величине электропроводности с учетом ионной силы р-ра, а не по величине сухого остатка. О. Ш.

32315. **Метаморфизм природных вод в коре выветривания. Чеботарев** (Metamorphism of natural waters in the crust of weathering —1. Chebotarev I. I.), Geochim. et cosmochim. acta, 1955, **8**, № 1-2, 22—48 (англ.)

Обзор. Библ. 39 назв. Л. Л.

32316. **Методы анализа соляных вод. Валяшко М. Г., Соколова А. И.,** Гидрохим. материалы, 1955, **24**, 20—22

Краткий обзор методов определения различных ионов в соляных водах. В. С.

32317 Д. **Основы энергетического анализа геохимических процессов. Лебедев В. И.** Автореф. дисс. докт. геол.-минералог. н., ЛГУ, Л., 1955

32318 Д. **Об основных физических свойствах средненемецких каолинов и их отношении к происхождению горных пород. Нёйман** (Über die bodenphysikalischen Eigenschaften der mitteldeutschen Kaoline und ihre Beziehungen zu den Ursprungsgesteinen. Neumann Richard. Diss. Math.-naturwiss. F., Halle, 1953, Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 1, 71 (нем.)

32319 Д. **Исследование некоторых термодинамических свойств концентрированных водных растворов солей в приложении к геологической термометрии. Клевцов П. В.** Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Ин-т кристаллогр. АН СССР, М., 1955

32320 Д. **Карбонатно-кальциевое равновесие в воде р. Волги. Моричева Н. П.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Гидрохим. ин-т АН СССР, Новочеркасск, 1955

32321 Д. **Атмосфера звезд типа ВО τ Скорпиона. Травинг** (Die Atmosphäre des BO-Sternes τ Scorpii. Traving Gerhard. Diss. Phil. F., Kiel, 1954), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 17, 1232 (нем.)

См. также: Структура и состав минералов 31741. 31742. Анализ минералов, руд, почв, природных вод 32756, 32757, 32761, 32764, 32780, 32801, 22807, 32809, 33149, 33151, 33154, 33158, 33159, 33263. Новые минералы 31743. Синтез минералов 32004, 33150. Др. вопр. 32235, 33021, 33153

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

32322. **Таутомерия кислых эфиров алкилтиофосфиновых кислот. Кабачник М. И., Курочкин Н. И., Мастрюкова Т. А., Иоффе С. Т., Попов Е. М., Роднонова Н. П.,** Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 6, 861—864

С целью изучения таутомерного равновесия синтезированы кислые эфиры алкилтиофосфиновых к-т [R′(RO)P(OH)=S ⇄ R′(RO)P(SH)=O] (I) и определено положение равновесия потенциометрич. и спектральным методами. Синтез I проведен по схеме: $(RO)_2PHS \xrightarrow{RONa} (RO)_2PSNa \xrightarrow{R'X} R'(RO)_2PS \xrightarrow{NaOH} R'(RO)PS(ONa) \xrightarrow{HCl}$ I. Получены следующие I (указаны R′ (R везде C_2H_5), т. кип. в °C/*мм*, n_D^{20}, d_4^{20}): CH_3 (Ia), 85—86/2,5, 1,4937, 1,1757; C_2H_5 (Iб), 84,5—85,5/2, 1,4916, 1,1337; C_3H_7 (Iв), 101—102/2, 1,4875, 1,0974; C_4H_9 (Iг) 64,5—65/1,5·10^{-3}, 1,4831, 1,0721. На основе измерения pH вычислены значения p*K* для I в 7%-ном (первая цифра) и 80%-ном (вторая цифра) спиртах: Ia 1,66, 3,51; Iб 1,88, 3,72; Iв 2,00, 3,81; Iг 2,11, 3,95. В качестве стандартов для определения положения равновесия потенциометрич. методом использованы $(RO)_2POOH$ (II) и $(RO)_2PSSH$ (см. РЖХим, 1956, 686). При построении графика в системе координат p*K* в 7%-ном спирте и p*K* в 80%-ном спирте точки, отвечающие значениям p*K* I, ложатся на прямую, проходящую через точки, отвечающие p*K* II, что указывает на смещение положения равновесия I в сторону тионной (гидроксильной) формы. Для подтверждения этого вывода сняты ИК-спектры I и их эфиров заведомого строения RPS(OR′)(OR″) (III) и RPO(OR′) (SR″) (IV). Приводятся для III R, R′, R″, т. кип. в °C/*мм*, n_D^{20}, d_4^{20}: R=R′=R″=C_2H_5 (IIIa), 80—83/10, 1,4576, 1,0324. R=CH_3, R′=R″=C_2H_5, 76,5—78/13, 1,4610, 1,0553; R=C_2H_5, R′-R″-C_4H_9, 79,5—83/2, 1,4533, 0,9775; R=R′=C_2H_5, R″=CH_3 (IIIб), 74—75/9,5, 1,4664, 1,0647; тоже для IV: R=R′=R″=C_2H_5 (IVa), 66,5—68/2,5, 1,4747, 1,0670; R=CH_3, R′=R″=C_2H_5, 106—108,5/18, 1,4718, 1,0904; R=C_2H_5, R′=R″=C_4H_9, 92—94/2, 1,4660, 0,9951; R=R′=C_2H_5, R″=CH_3 (IVб), 93,2/9, 1,4790, 1,1058. Спектры I, III и IV подтверждают выводы потенциометрич. метода о смещении равновесия в сторону тионной (гидроксильной) формы I. Показано наличие ассоциации I в C_6H_6 и отсутствие ее для I в феноле. Наличие таутомерного равновесия и присутствие тиольной формы I подтверждено р-цией с диазометаном и диазоэтаном. При этом соответственно получены IIIб и IVб и IIIa и IVa, выход IVa и IVб 90%, выход IIIa и IIIб 10%. С. И.

32323. **О строении органических соединений и связи с их реакционной способностью. Части I, II. Хуан Мин-лун** (構象概論甾體構象與其化學反應的關係・(一)(二)・黃鳴龍）、化學通報、Хуасюэ тунабо, 1955, № 8, 449—452; № 9, 532—535 (кит.)

Обзор, посвященный конформации производных циклогексана и их реакционной способности. М. В.

32324. ***Цис-транс*-изомеризация в соединениях с сопряженными связями. Уайман** (The *cis-trans* isomerization of conjugated compounds. Wyman George M.), Chem. Revs., 1955, **55**, № 4, 625—657 (англ.)

Подробный обзор, посвященный *цис-транс*-изомеризации алифатич. полиенов, ароматич. олефинов и карбонильных соединений, красителей, *цис-транс*-изомеризации у связей C=N и N=N. М. В.

32325. **Соединение, молекула которого совмещается со своим зеркальным изображением, хотя не имеет ни плоскости, ни центра симметрии. Мак-Касленд, Просков** (A compound whose molecule

г.

ми-
исс.

ред-
кде-
len-
Kao-
nen.
viss.
, В,

иче-
оров
ий.
-ма-
1955
воде
анд.
1955
она.
cor-
Kiel,
1232

741.
вод
809,
ера-
опр.

610,
775;
647;
72,5,
5/18,
660,
790,
отен-
рону
ичие
оле.
оль-
и ди-
IIб и
IIIа
. И.
вязи
у а н
係 •
лабо,

икло-
И. В.
с со-
trans
a n
25—

мери-
арбо-
мери-
. В.
ется
имеет
: а с-
ecule

XUM

PAGE(S) M

MISSING

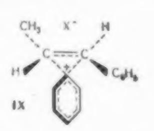
D-(—)-*эритро*-X восстанавливали над PtO_2 в лед. CH_3COOH, получено 4,8 *г* нечистого продукта, из которого обработкой IV получен чистый D-(—)-*эритро*-VIII, выход 87%, n_D^{25} 1,4700, $[\alpha]_D^{25}$ — 2,58°. Аналогично получены (перечисляются выход в %, n_D^{25}, $[\alpha]_D^{25}$): D-*трео*-VIII, 92, 1,4698, —17,74°; L-*трео*-VIII, 92, 1,4698, +18,06°; L-*эритро*-VIII, 87, 1,4700, + 2,54°; окислением (при помощи третичного бутилхромата) D-*трео*-VIII и L-*трео*-VIII получены оптически чистые D-VII, 84, —, +31,76°; L-VII, 86, 1,4558, —31,14°. 2-Циклогексилпропанол-1 (XI) (рацемат) получался восстановлением гидратропового альдегида (35 *г*) при помощи IV в эфире с последующим довосстановлением H_2 над PtO_2, выход XI 27,5 *г*, n_D^{25} 1,4697. Из 12 *г* XI окислением третичным бутилхроматом получено 1,1 *г* III (рацемат), т. кип. 80°/16 *мм*, n_D^{25} 1,4550. Е. Ф.

32329. Исследования в области стереохимии. XXI. Пространственное регулирование в асимметрическом синтезе 2,5-диметил-4-фенил-3-гексанола. Крам, Фатхи Ахмед абд эль-Хафез, Найкуист (Studies in stereochemistry. XXI. Steric kontrol of asymmetric induction in the preparation of the 2,5-dimethyl-4-phenyl-3-hexanol system. Cram Donald J., Fathy Ahmed Abd Elhafez, Nyquist H. Le Roy), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 1, 22—28 (англ.)

Получены все четыре стереоизомера 2,5-диметил-4-фенил-3-гексанола (I) в оптически чистом состоянии и определена их конфигурация. I получали двумя путями: 1) р-цией 2-фенил-3-метилбутаналя (II) с изопропилмагнийбромидом (III) без добавки и с добавкой 6 молей $MgBr_2$ и с изопропиллитием (IV); 2) р-цией 2,5-диметил-4-фенил-3-гексанона (V) с $LiAlH_4$. Из продуктов р-ции II с III как в присутствии, так и в отсутствие $MgBr_2$ были выделены два рацемата I. *Трео*-I выкристаллизовывали из пентана при —20°, выход 47%, жидкий. *Эритро*-I выкристаллизовывали из водн. CH_3OH при —20°, выход 43%, т. пл. 65—66°. *Эритро*-I после перевода в кислый фталат (т. пл. 166—167°) разделяли на оптич. изомеры перекристаллизацией соли с бруцином; $[\alpha]_D$ + 67,13°, —66,96° (*c* 5—7; хлф.), т. пл. 158—158,5°. *Трео*-I после перевода в *n*-нитробензоат (т. пл. 118,5—119,5°) разделяли на оптич. изомеры перекристаллизацией соли с стрихнином; $[\alpha]_D$ + 106,1°, —105,5° (*c* 5—7; хлф.), т. пл. 144,6—145,5°. Смеси I анализировались по ИК-спектрам. Получены следующие отношения *эритро*-I к *трео*-I: *а*) при р-ции II с III 1,9 : 1; *б*) при р-ции II с III (в присутствии добавки 6 молей $MgBr_2$) 1,3:1; *в*) при р-ции II с IV в пентане 1:1; *г*) при р-ции V с $LiAlH_4$ (прямое добавление) 1:10; *д*) при р-ции V с $LiAlH_4$ (добавление в обратном порядке) 1:10. Авторы полагают, что правило пространственного регулирования (см. собщение XX, пред. реф.) справедливо для р-ций *а*, *б*, *г*, *д*, если предположить, что фенильная группа имеет больший эффективный объем, чем изопропильная; результаты р-ций *а*, *б*, *в* показывают, что реактив Гриньяра более стереоспецифичен, чем соответствующий алкиллитий. Р-ция *б* протекает быстрее, чем *а*, благодаря меньшему положительному заряду Mg. Е. Л.

32330. Исследования в области стереохимии. XXII. Перегруппировка 1,1-дифенилпропильной-2 системы в 1,2-дифенилпропильную-1. Крам, Фатхи Ахмед абд эль-Хафез (Studies in stereochemistry. XXII. Rearrangement of the 1,1-diphenyl-2-propyl into the 1,2-diphenyl-1-propyl system. Cram Donald J., Fathy Ahmed Abd Elhafez), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 1, 28—33 (англ.)

Получены и разделены на стереоизомеры 1,1-дифенилпропанол-2 (I) и его производные. Взаимодействие оптически чистого (ОЧ) (—)-I с $SOCl_2$ приводит к смеси, из которой выделен ОЧ D-*эритро*-1,2-дифенил-1-хлорпропан. При обработке *n*-бромбензолсульфоната-1,1-дифенилпропанола-2 (II) LiCl в ацетоне вместо ожидаемого 1,1-дифенил-2-хлорпропана получен 1,1-дифенилпропен-1. В результате сольволиза ОЧ L-II в лед. CH_3COOH образуется смесь частично рацемизованного ацетата 1,1-дифенилпропанола-2 и ОЧ D-(—)-*трео* и D-(—)-*эритро*-1,2-дифенилпропанола-1. Соотношение *трео*- и *эритро*-изомеров такое же, как при сольволизе *n*-бромбензолсульфоната *трео*-1,2-дефенилпропанола-1 в аналогичных условиях, что доказывает общность этих двух процессов, проходящих через одинаковый промежуточный *транс*-фенониевый ион (IX); предложена схема механизма р-ций.



73 *г* кислого (±)-фталата (КФ) I и 75 *г* бруцина растворяют в 300 *мл* ацетона, фракционированной перекристаллизацией из ацетона и воды получают 25 *г* (—)-КФ I, т. пл. 142—143° (из эф.-пентана), $[\alpha]_D^{26}$ — 7,0 (*c* 3,6), и после гидролиза получают 13,2 *г* L-(—)-I, т. пл. 48,5—49,5° (из пентата при 0°), $[\alpha]_D^{26}$ — 8,11° (*c* 9); *n*-нитробензоат, т. пл. 117,5—118° (из эф.-пентана), $[\alpha]_D^{24-22}$ — 13,58° (*c* 3); брозилат, т. пл. 82—83°; ацетат, n_D^{25} 1,5462, $[\alpha]_D^{24-22}$ + 45,4° (*c* 5), $[\alpha]_D^{24}$ 80,7° (без р-рителя). Из фильтратов выделяют 5 *г* DL-КФ-I, т. пл. 184,5—186,5° (из эф.). После обработки фильтрата (от DL-КФ-I) пентаном получают 22 *г* D-КФ-I, т. пл. 142,5—143,5° (4 раза из эф.-пентана), $[\alpha]_D^{25}$ 6,8° (*c* 4); после гидролиза получают 12,3 *г* D-(+)-I, т. пл. 58—59°, $[\alpha]_D^{25}$ 8,05° (*c* 9); *n*-нитробензоат, $[\alpha]_D^{24-22}$—13,78° (*c* 11); ацетат, n_D^{25} 1,5460, $[\alpha]_D^{24-22}$+ 45,7° (*c* 5), $[\alpha]_D^{24}$ — 80,4° (без р-рителя). Приведены линии ИК-спектров I и *трео*- и *эритро*-1,2-дифенилпропанолов-1. Ю. С.

32331. Исследования в области стереохимии. XXIII. Приготовление и полное разделение системы 1,2-дифенилметил-2-бутанола-1. Крам, Аллингер (Studies in stereochemistry. XXIII. The preparation and complete resolution of the 1,2-diphenyl-2-methyl-1-butanol system. Cram Donald J., Allinger Janet), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 18, 4516—4522 (англ.)

Исходя из 2-метил-2-фенилбутановой к-ты (I) различными путями синтезирован 1,2-дифенил-2-метилбутанол-1 (II) и разделен на четыре оптически чистых изомера. На основании генетич. связи конфигурации 2-фенилбутана (III) и (+)-глицеринового альдегида, установленной ранее (Cram D. J., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 2149), и превращения (+)-I в (—)-III определены абс. конфигурации стереоизомеров II. Смесь 200 *г* 2-фенилбутанамида и 458 *г* $POCl_3$ кипятят 2,5 часа, перемешивают с 4 *кг* льда, экстрагируют эфиром нитрил 2-фенилбутановой к-ты (IV), выход 95%, т. кип. 122—124°/16 *мм*, n_D 1,5070. 484 *г* IV при охлаждении обрабатывают в эфирном р-ре $NaNH_2$ (из 77,5 *г* Na и 1600 *мл* NH_3), метилируют 530 *мл* CH_3J в 1 *л* абс. эфира. Неочищ. нитрил I кипятят 24 часа с 80 *г* KOH в 1 *л* 95%-ного спирта, органич. часть концентрируют и снова кипятят 24 часа с р-ром 320 *г* KOH в 2,5 *л* диэтиленгликоля. После разбавления водой и подкисления эфиром извлекают I, выход 85%, т. пл. 56,2—58,9° (из пентана). Из рацемич. I и $SOCl_2$ (10 час. при 25°, 10 мин. при 100°) получают хлорангидрид I (V), выход 95%, т. кип. 122—124°/16 *мм*. К горячему р-ру $(C_6H_5)_2Cd$

(из 3,92 *г* Mg, 25,6 *г* C_6H_5Br, 15,9 *г* безводн. $CdCl_2$ и 150 *мл* эфира, замещен. затем на 150 *мл* C_6H_6) быстро прибавляют р-р 26,4 *г* **V** в 75 *мл* C_6H_6 и кипятят 45 мин., выход 1,2-дифенил-2-метилбутанона-1 (**VI**) 79%, т. кип. 132°/1 *мм*; оксим, т. пл. 148,2—148,6° (из водн. сп.). Аналогичным образом 15 *г* (—)-**I** переводят в (—)-**VI**, выход 74%, т. кип. 144—145°/2,5 *мм*, n_D^{25} 1,5697, d_4^{25} 1,068, $[\alpha]_D^{25}$ —63,7°, (+)-**I** — в (+)-**VI**, выход 75%, т. кип. 147°/2,5 *мм*, n_D^{25} 1,5695, d_4^{25} 1,068 $[\alpha]_D^{25}$ + 63,7°. 11,85 *г* рацемич. **VI** восстанавливают 1,56 *г* $LiAlH_4$ в 175 *мл* эфира, избыток гидрида разрушают этилацетатом, смесь перемешивают 3 часа, обрабатывают при 0° 5%-ным р-ром HCl и выделяют **II**, выход 80%, т. кип. 164—165°/4,5 *мм*, n_D^{25} 1,5719. Аналогично, из 11 *г* (—)-**VI** получают 9,65 *г* смеси (А) оптически чистых (+)-диастереоизомеров **II**, т. кип. 167°/3 *мм*, n_D^{25} 1,5703, $[\alpha]_D^{27}$ — 19,84° (*c* 13,2), из 11 *г* (+)-**VI** — 10 *г* смеси (Б) (—)-изомеров **II**, т. кип. 170°/4 *мм*, n_D^{25} 1,5704, $[\alpha]_D^{27}$ —19,69° (*c* 13,2). 14,4 *г* смеси А и 9,75 *г* фталевого ангидрида в 6 *мл* пиридина нагревают при 130° 24 часа, встряхивают со смесью 300 *г* льда, 10 *мл* конц. HCl и 200 *мл* эфира, органич. слой по удалении эфира растворяют в 50 *мл* абс. спирта и осаждают 1,5 н. KOH К-соль кислого фталата (+)-*эритро*-**II** (**VII**), выход 12,3 *г*, $[\alpha]_D^{26}$ — 3,03° (*c* 1,99; в CH_3OH). **VII** кипятят (18 час.) с 2,42 *г* KOH в 30 *мл* этиленгликоля, выливают в воду, извлекают пентаном и хроматографически выделяют (+)-*эритро*-**II**, выход 4,74 *г*, n_D^{25} 1,5698, $[\alpha]_D^{25}$ + 1,87° (*c* 10,1); *n*-нитробензоат (НБ), т. пл. 84—85,5°, $[\alpha]_D^{24}$ — 96,9° (*c* 4,5). Фильтрат от кристаллизации **VII** упаривают, кипятят 18 час. с р-ром 1,9 *г* KOH в 200 *мл* воды и извлекают пентаном неочищ. (+)-*трео*-**II** (4,35 *г*); очищ. через НБ продукт: n_D^{25} 1,5694, $[\alpha]_D^{25}$— 59,4° (*c* 10,4); НБ, т. пл. 84—85,5° (из абс. сп.), $[\alpha]_D^{25}$ + 146° (*c* 4,7). Подобным образом из смеси Б (19,4 *г*) выделяют 2,73 *г* (—)-*трео*-**II**, n_D^{25} 1,5692, $[\alpha]_D$ —59,3° (*c* 10,4); НБ, т. пл. 114—115°, $[\alpha]_D^{25}$+ 146° (*c* 4,7), и 6,03 *г* (—)-*эритро*-**II**, n_D^{25} 1,5698, $[\alpha]_D^{24}$ — 1,82° (*c* 10,1); НБ, т. пл. 84—85,5°, $[\alpha]_D^{24}$ + 96° (*c* 4,5). Смеси А и Б содержат по 31% *трео*-**II** и 69% *эритро*-**II** (по данным ИК-спектрофотометрии и линейной зависимости [α] от состава смеси). (—)-Нитрил **I**, т. кип. 119°/16 *мм*, d_4^{20} 0,9599, n_D^{25} 1,5033, $[\alpha]_D^{25}$ — 7,27°, можно получить (аналогично **IV**) с выходом 98% из амида **I**, т. пл. 72,4—73,4°, $[\alpha]_D^{25}$+ 18,81° (*c* 4,1). 9 *г* рацемич. нитрила **I** восстанавливают $LiAlH_4$, образующимся 2-метил-2-фенилбутаналем (2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 122,8—124,2° (из водн. сп.); семикарбазон, т. пл. 158—159°) в 20 *мл* эфира действуют на C_6H_5MgBr (из 10,2 *г* C_6H_5Br и 1,56 *г* Mg в 60 *мл* эф.) и, хроматографируя фракцию с т. кип. 160—162°/3 *мм*, получают **II**, выход 26%. Таким путем 6,7 *г* (—)-нитрила **I** переводят в смесь (1,4 *г*) (—)-*трео*-**II** (68%) и (—)-*эритро*-**II** (32%). При восстановлении 1 *г* **I** 0,32 *г* $LiAlH_4$ образуется (+)-2-метил-2-фенилбутанол-1, который выделяют хроматографически (вымывание смесью пентана с эф., 1:1), выход 97%, т. кип. 136° (баня)/ /(16 *мм*, n_D^{25} 1,5213, $d_4^{24,8}$ 0,9916, $[\alpha]_D^{24,8}$+ 6,8°. Восстанавливая 0,9 *г* оптически чистого 3-метил-3-фенилпентанона 2 (**VIII**) (Cram D. J., Knight J. D., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 5835), n_D^{25} 1,5080, $[\alpha]_D^{25,2}$+ 69,1°, в эфирном р-ре 0,292 *г* $LiAlH_4$, получают (+)-3-метил-3-фенилпентанол-2 (**IX**), выход 86%, т. кип. 140° (баня)/16 *мм*, $d_4^{24,8}$ 0,9866, n_D^{25} 1,5189, $[\alpha]_D^{24,8}$+ 9,10°. Смесь 1,4 *г* оптически чистого (+)-2-фенилбутанола-2, $[\alpha]_D^{27}$+ 17,36°, в 50 *мл* абс. спирта кипятят 90 мин. с 10,5 *г* скелетного Ni; выход **III** 70%, т. кип. 115° (баня)/16 *мм*, n_D^{25} 1,4877, $[\alpha]_D^{27}$ + 15,48°, оптич. чистота 64%. Р-р 12,52 *г* **VIII** в 30 *мл* $CHCl_3$ прибавляют к 332 *мл* 0,226 *M* (в хлф.) надбензойной к-ты, выдерживают в темноте 14 дней, восстанавливают 4,1 *г* $LiAlH_4$ в 250 *мл* эфира, хроматографируют и кипятят спирт. р-р 90 мин. с 50 *г* скелетного Ni в 20 *мл* абс. спирта, хроматографированием выделяют **III**, выход 10%, $[\alpha]_D^{29}$— 10,12°, оптич. чистота 42%. При обработке 0,4 *г* **IX** 4 *г* скелетного Ni (кипячение 21 час. в 20 *мл* абс. сп.) образуется смесь (0,32 *г*) *эритро*- и *трео*-**IX**, n_D^{25} 1,5186, $[\alpha]_D^{24}$ + 11,6°; увеличение угла вращения объясняется преобладанием *трео*-изомера, у которого [α] выше, чем у *эритро*-**IX**. Оптич. вращение р-ров в-в измерено в C_6H_6; в качестве адсорбента при хроматографировании использована активированная Al_2O_3. Ю. С.

32332. Ацилирование с помощью метансульфонильной (мезильной) группы. II. Пространственные препятствия, обусловленные мезилоксигруппой. Получение динитрофлороглюцина. Л а д и к, Ш а в а р д (Über das Acylieren mit der Methansulfonyl-(Mesyl)-Gruppe. II. Räumlich hemmende Wirkung der Mesyloxygruppe. Darstellung von Dinitrophloroglucin. L a d i k J., S c h a w a r t z J.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, **5**, № 3—4, 299—312 (нем.; рез. русс., англ.)

С целью проверки высказанного авторами ранее (см. предыдущее сообщение РЖХим, 1955, 42863) предположения, что мезилоксигруппа в бензольном кольце создает значительные пространственные затруднения, препятствующие дальнейшему замещению в кольце, рассчитано пространственное строение молекул димезилрезорцина, тримезилфлороглюцина (I), мононитротримезилфлороглюцина и ди- и тринитротримезилфлороглюцинов (II) и (III). Расчет производился при помощи пространственных моделей с соответствующими значениями длин связей, валентных углов и эффективных радиусов атомов. Рассмотрены различные возможные конфигурации указанных молекул. Показано, что существование молекул **II** и **III** возможно, и определены их наиболее вероятные конфигурации. **II** действительно получен авторами путем нитрования **I**. 2,36 *г* мелкокристаллического **I** обрабатывались при 0° смесью 20 *мл* азотной к-ты и 10 *мл* 20%-ного олеума; т. пл. 120° (из ацетона). Дальнейшее нитрование не приводит к образованию **III**. 1 32 *г* **II** в 10 *мл* ацетона нагревались с 6,5 *мл* 2,5 н. NaOH 10 час. при 95°. Сняты УФ-спектры поглощения также моно-, ди- и тринитрофлороглюцинов. Наблюдалось батохромное и гиперхромное действие нитрогрупп. О. П.

32333. Затрудненное вращение в ариламинах. XVII. Влияние заместителя в положении 4 на устойчивость оптически деятельного N-бензолсульфонил-N-карбоксиметил-1-амино-2-метилнафталина. А д а м с, С у н д с т р о м (Restricted rotation in aryl amines. XVII. Effect of varying the 4-substituent on the stability of optically active N-benzenesulfonyl-N-carboxymethyl-1-amino-2-methylnaphthalene. A d a m s R o g e r, S u n d s t r o m K. V. Y.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 21, 5474—5477 (англ.)

Систематическим изучением влияния стерически не взаимодействующих заместителей на устойчивость оптически деятельных 4-замещ. производных (I) N-бензолсульфонил-N-карбоксиметил-1 - амино-2-метилнафта-

лина (II) установлено, что рацемизация I затрудняется электронодонорными заместителями и облегчается электроноакцепторными заместителями, благодаря тому, что последние, по мнению авторов, облегчают образование хиноидной структуры со связью $N^+ = C$. К р-ру 104 *г* N-бензолсульфонил-1-амино-2-метилнафталина (III) в 400 *мл* лед. CH_3COOH добавляют при 85—90° 38 *г* 70%-ной HNO_3, через 1 час при 80° отфильтровывают N-бензолсульфонил-1-амино-2-метил-4-нитронафталин (IV), выход 46%, т. пл. 155—156° (из сп.). Кипятят 24 часа 38 *г* IV, р-р 2,9 *г* Na в 200 *мл* абс. спирта, 22 *г* $BrCH_2-COOC_2H_5$ и 1 каплю пиперидина, фильтрат концентрируют в вакууме, отфильтровывают этиловый эфир (V) N-бензолсульфонил-N-карбоксиметил-1-амино-2-метил-4-нитронафталина (VI), выход 73%, т. пл. 98,5—99° (из сп.). Кипятят 8 час. р-р 30 *г* V в 250 *мл* лед. CH_3COOH и 70 *мл* 10%-ной H_2SO_4 и отфильтровывают VI, выход 95%, т. пл. 209,8—210° (из лед. CH_3COOH). 60 *г* VI в 300 *мл* 2,5%-ного водн. NaOH обрабатывают 80 *г* $Na_2S_2O_4$, добавляют при 90° р-р 80 *г* CH_3COONa в 150 *мл* воды. После подкисления конц. HCl получают хлоргидрат (VII) N^1-бензосульфонил-N^1-карбоксиметил-1,4-диамино-2-метилнафталина (VIIa), выход 70%, т. пл. 164—165° (из 5%-ной HCl). К суспензии 5 *г* VII в 80 *мл* лед. CH_3COOH добавляют 1,5 *г* $(CH_3CO)_2O$; осторожно нагревают, выливают в ледяную воду и получают N^4-ацетильное производное VIIa (VIII), выход 70%, т. пл. 247,5—248° (из лед. CH_3COOH). К р-ру 4 *г* VII в 25 *мл* пиридина добавляют 1,9 *г* $C_6H_5SO_2Cl$, через 3 часа выливают в ледяную воду, выход N^1,N^4-дибензолсульфонил-N^1-карбоксиметил-1,4-диамино-2-метилнафталина (IX) 60%, т. пл. 258—258,5° (из абс. сп.). Аналогично 6 *г* VII и 2,2 *г* C_6H_5COCl дают N^4-бензоильное производное VIIa (X), выход 65%, т. пл. 172—173° (из сп.-ацетона, 3:1). К р-ру 18 *г* кислого сульфата VIIa (полученного перекристаллизацией 20 *г* VII из 10%-ной H_2SO_4) в 150 *мл* водн. NaOH добавляют 2,6 *г* $NaNO_2$ и выливают в 10%-ную H_2SO_4, содержащую лед. Избыток HNO_2 разрушают H_2NSO_3H и фильтруют. Взаимодействием половины диазораствора с р-ром KJ (2 часа, 100°) получают N-бензолсульфонил-N-карбоксиметил-1-амино-4-иод-2-метилнафталин (XI), выход 41%, т. пл. 180—180,5° (из лед. CH_3COOH). Взаимодействием половины диазораствора с 15%-ным водн. H_2NSO_3H (4 часа при 0°) и добавлением к 2 *л* кипящей 10%-ной H_2SO_4, содержащей немного KMO_4, получают N-бензолсульфонил N-карбоксиметил-1-амино-4-окси-2-метилнафталин (XII), выход 32%, т. пл. 204—205° (из водн. сп.). Из 5 *г* VII диазотированием HNO_2 получают N-бензолсульфонил-N-карбоксиметил-1-амино-4-хлор-2-метилнафталин (XIII), выход 60%, т. пл. 201—202° (из лед CH_3COOH). Аналогично превращают 5 *г* VII в N-бензолсульфонил-N-карбоксиметил-1-амино-4-бром-2-метилнафталин (XIV), выход 60%, т пл. 191—192°. К диазораствору, приготовленному из 5 *г* VII и 0,85 *г* $NaNO_2$, добавляют р-р 1,2 *г* NaH_2PO_2 в 50 *мл* воды; смесь выдерживают 6 дней в холодильнике и отфильтровывают II, выход 75%, т. пл. 220—221° (из лед. CH_3COOH). Из 10 *г* VI и 7,35 *г* цинхонина (10 дней в холодильнике) получают цинхониновую соль VI (XV), выход 8,3 *г*, т. пл. 214—214,5° (из этилацетата), $[\alpha]_D^{30} + 108,0°$. Аналогично получают цинхониновые соли следующих I (указаны I, т. пл. менее растворимой соли в °C, $[\alpha]_D$ при т-ре, указанной в скобках): XIII, 218—219 (из этилацетата-CH_3OH, 9:1), 140° (28); XIV, 225—227 (из этилацетата), 126° (28); XI, 188—188,5 (из абс. сп.), 205° (25); II, 200—200,5 (из этилацетата-CH_3OH, 19:1), 158° (25); IX, 166,5—167 (из водн. сп., 1:1), 55,2° (30). В водн. р-ре (1000 *мл/г*) VIII с бруцином дает бруциновую соль VIII, т. пл. 146—146,5° (из сп.-ацетона, 1:1), $[\alpha]_D^{25} - 85,5°$. При обработке р-ра X в смеси спирта с ацетоном (1:1, 170 *мл/г*) цинхонидином (XVI) получают цинхонидиновую соль X, т. пл. 195—195,5° (из ацетона-сп.), $[\alpha]_D^{30} - 53,6°$. Аналогично XII в водно-спирт. (4:1) р-ре (170 *мл/г*) образует с XVI цинхонидиновую соль XII, т. пл. 159,5—160° (из абс. сп.). $[\alpha]_D^{25} - 51,7°$. 4 *г* XV встряхивают со 150 *мл* эфира, 50 *мл* 20%-ной HCl и льдом, эфирный слой освобождают от алкалоидов экстракцией HCl (к-той), эфир отгоняют и получают *d*-VI, выход 87%, т. пл. 216—217°, $[\alpha]_D^{33} + 30,0°$. Аналогично получены следующие *d*-I (указаны I, т. пл. в °C, $[\alpha]_D$ при т-ре, указанной в скобках): *d*-XIII, 200—202, +71,0° (28); *d*-XIV, 193—194, +60,0° (28); *d*-XI, 180—181, —15,7° (25); *d*-II, 207—208, +91,0° (28); *d*-IX, 263—265, +27,4° (25); *d*-VIII, 248—249, +24,7° (25); *d*-X, 172—173, +103° (30); *d*-XII, 204—205, +65° (25); *d*-VIIa, 222—223, +15,2° (30). При нагревании *d*-VI в HCO, $N(CH_3)_2$ при 118° получены следующие значения $[\alpha]_D^{30}$ (в скобках указано время нагревания в часах): 30,0° (0), 18,9° (0,25), 11,8° (0,5), 8,20° (0,75), 5,27° (1), 1,10° (2), что соответствует полупериоду рацемизации в 0,42 часа. Для других *d*-I получены следующие полупериоды рацемизации (в часах): *d*-VI 0,42; *d*-XIII 3,7; *d*-XIV 3,8; *d*-XI 4,4; *d*-II 4,9; *d*-IX 3,8; *d*-VIII 5,0; *d*-X 5,9; *d*-XII 8,7; *d*-VIIa 9,7. При нагревании *d*-VI в $HCON(CH_3)_2$ или в метилацетате при 57° полупериод рацемизации составляет 2,12 часа. $[\alpha]_D$ измерены в $HCON(CH_3)_2$. Сообщение XVI см. РЖХим, 1956, 22314. Л. Б.

32334. К изучению эфиров троповой кислоты и родственных соединений. Сообщение 2. Ш н е й д е р (Zur Kenntnis der Tropalsäureester und verwandter Verbindungen. 2. Mitteilung. S c h n e i d e r W o l d e m a r), Arch. Pharmazie, 1953, **286**, № 9, 467—480 (нем.)

В связи с вопросом о рацемизации оптически активных эфиров троповой к-ты (I) изучались ИК-спектры родственных ей к-т строения $C_6H_5CRR'COOH$ (IIа—е) в виде их метиловых эфиров (IIIа—е). Сняты ИК-спектры (приведены кривые) фенилуксусной к-ты (IIа, $R = R' = H$), α-фенилпропионовой к-ты (IIб, $R = H$; $R' = CH_3$), дифенилуксусной к-ты (IIв, $R=H$, $R'=C_6H_5$), β-метокси-α-фенилпропионовой к-ты (IIг, $R = H$; $R'=CH_2OCH_3$), β-ацетокси-α-фенилпропионовой к-ты (IIд, $R = H$; $R' = CH_2OOCCH_3$), β-метокси-α-метил-α-фенилпропионовой к-ты (IIе $R = CH_3$, $R' = CH_2OCH_3$). Присутствия енольной формы не обнаружено. Из IIа и CH_2N_2 (IV) получен IIIа, т. кип 102,5°/15 *мм*. Так же из IIв и IV получен IIIв, т. пл. 58,5°. Из IIд и IV получены IIIд, т. кип. 95°/10^{-3} *мм*. α-Фенилпропионовый альдегид окислен в к-ту (Delepine M., Bonnet A., Bull. Soc. chim., 1909, [4], 5, 879), которая с IV дала IIIб, т. кип. 73,5—74°/3 *мм*. IIIг (т. кип. 99°/5 *мм*) получен из метилового эфира I кипячением 1 час CH_3J и Ag_2O в абс. эфире (с несколькими каплями CH_3OH), а также восстановлением ω-метоксиацетофенона (получением см. Pratt D. D., Robinson R., J. Chem. Soc., 1923, **123**, 748) $LiAlH_4$ до β-метокси-α-окси-α-фенилэтана, (V), выход 87%, т. кип. 132°/18 *мм*; 66—67°/1 *мм*. Из VI с $SOCl_2$ в пиридине получено 36,2% β-метокси-α-хлор-α-фенилэтана (VI), т. кип. 69—70°/2 *мм*. Кипячение 11 час. 1 *г* VI, 0,6 *г* NaCN, 0,1 *г* NaJ и 12 *мл* ацетона дает 69% β-метокси-α-циан-α-фенилэтана CH_3OH, р-цией которого с метанольным HCl получено 85% IIIг, т. кип. 98—99°/5 *мм*. Нагревали 2 *г* I с 15 *г* $(CH_3CO)_2O$ до растворения, добавлена капля конц. H_2SO_4, после стояния 24 часа добавлено 100 *мл* CH_3OH и через 12 час. $CaCO_3$; IIд, т. пл. 88,5° (из воды), выход 64%. Смесь 1,6 *г* ди-K-производного метилового

эфира **I**, 100 *мл* абс. эфира и 15 *г* CH_3J кипятили 7 час, получено 34,6% **IIIе**, т. кип. 98°/10^{-4} *мм*. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 16258. В. П.

32335. О взаимодействии 8-оксихинолина с фенолом и его нитропроизводными. Дионисьев Д. Е., Джеломанова З. К., Уч. зап. Ростовск.-на-Дону ун-та, 1955, **25**, № 7, 125—137

Исследованием плавкости, вязкости, плотности и электропроводности двойных систем 8-оксихинолина (**I**) с фенолом (**II**) и его нитропроизводными показано, что **I** образует с **II**, *м* и *п*-нитрофенолами соединения состава 2 : 1, а с 2,4-динитрофенолом, 2,6-динитрофенолом и пикриновой к-той соединения состава 1 : 1 (типа пикратов). Введение групп NO_2 в молекулу **II** (особенно в пара-положение) усиливает ее реакционную способность по отношению к **I**. *о*-Нитрофенол не реагирует с **I**, видимо, в результате образования внутримолекулярной водородной связи. М. В.

32336. Реакции органических производных элементов, способных к расширению валентной оболочки. Часть I. Предварительные обсуждения. Ротстейн (The reactions of organic derivatives of elements capable of valency-shell expansion. Part I. Preliminary considerations. Rothstein Eugene), J. Chem. Soc., 1953, Dec., 3991—3994 (англ.)

На основании рассмотрения результатов эксперим. данных с ненасыщ. соединениями, содержащими S и P (J. Chem. Soc., 1937, 309; часть II см. РЖХим, 1956, 32543), автор делает вывод, что электронопритягивающие свойства некоторых производных этих элементов больше, чем у четвертичных аммониевых солей. Различие между полярными свойствами аммониевых и сульфониевых солей, с одной стороны, и сульфонов, фосфониевых и арсониевых солей, с другой стороны, зависит от присутствия в первом случае только суммарного положительного заряда, проявляющегося посредством индуктивного механизма, в то время как во втором случае этот эффект мал и главным является таутомерный электронопритягивающий механизм, с использованием вакантных *d*-орбит S, P, As и др. Проведено сравнение результатов нитрования в мета-положение ряда замещ. бензолов с нитрованием бензильных производных и теми же заместителями, в которых не может проявляться действие электромерного эффекта. Результаты нитрования разделены на две группы: А — где дезактивирование в производных C_6H_6 обязано главным образом присутствию положительного полюса (в случае бензильных производных сохраняется заметное мета-замещение), и Б — где оно является результатом таутомерного эффекта с образованием π-связей, благодаря подаче электронов бензольных ядер на вакантные *d*-орбиты (в случае бензильных производных этот эффект невозможен). Группа А (перечисляются X, % метанитрования для C_6H_5X (первая цифра) и для $C_6H_2CH_5X$ (вторая цифра): NO_2, 93,48,5; $N(CH_3)_3$, 100,88, $S(CH_3)_3$, 100,52; SO_2CH_3, 99,30. Группа Б: Se $(CH_3)_2$, 100, 16; $P(CH_3)_3$, 100,10; PO, 100, 0; $As(CH_3)_3$, 96,2, 3,4; AsO,—,0; Sb $(CH_3)_3$, 86,—; Sb $(OH)_2$,—, 0; $Bi(NO_3)_2$, 86,9,—. С. И.

32337. Протоноакцепторные свойства азулена. Уассерман (Proton-acceptor properties of azulene. Wassermann Albert), J. Chem. Soc., 1955, March, 585—588 (англ.)

Спектрофотометрически и кондуктометрически установлен протолитич. характер взаимодействия азулена с CCl_3COOH и $CHCl_2COOH$ в C_6H_6. Константа равновесия в пределах 10—40° слабо зависит от т-ры и составляет для $CHCl_2COOH$ 0,01M^{-1}, для CCl_3COOH 0,05—0,01 M^{-1}. Оценка значений теплоты и энтропии р-ции показывает, что р-ция переноса протона экзотермична, а изменения энтропии отрицательны, как в процессах, сопровождающихся увеличением общего электростатич. заряда. И. М.

32338. Современное понимание правил замещения. Тронов Б. В., Тр. Томского ун-та, 1954, **126**, 83—95

Кратко рассмотрены электронные объяснения ориентации и механизмов некоторых р-ций электрофильного, нуклеофильного и радикального замещения в ароматич. соединениях. Библ. 14 назв. М. В.

32339. Получение и свойства замещенных бензгидрильных ионов карбония. Смит, Томпсон (Preparation and properties of substituted benzhydryl carbonium ions. Smith Hilton A., Thompson R. Gene), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 7, 1778—1783 (англ.)

Исследовано поведение замещ. бензгидролов $(R^1)_2CHOH$ (**I**), R^2R^3CHOH (**II**), $(R^3)_2CHOH$ (**III**), R^3R^4CHOH (**IV**) и некоторых их эфиров $[(R^5)_2CH]_2O$ (**V**) и $(R^3R^5CH)_2O$ (**VI**) (где $R^1 = 4\text{-}ClC_6H_4$, $R^2 = C_6H_5$, $R^3 = C_6(CH_3)_5$, $R^4 = 2,4,6\text{-}(CH_3)_3C_6H_2$ и $R^5 = 4\text{-}CH_3C_6H_4$) в 100%-ной H_2SO_4. Установлено, что в отличие от незамещ. бензгидрола, который в этих условиях быстро полимеризуется и сульфируется, **I—VI** образуют вполне устойчивые карбониевые ионы (КИ). Это доказано на основании определения *i*-факторов, снятием спектров поглощения в УФ и в близлежащей к видимой области, а также на основании хим. свойств исследованных соединений в 100%-ной H_2SO_4. Определением *i*-факторов (Welch, Smith, J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 4748) найдено, что **I—IV** диссоциируют согласно ур-нию $R_2CHOH + 2H_2SO_4 \rightarrow R_2CH^+ + 2HSO_4^- + H_3O^+$ ($i = 4,0$) (1), а **V—VI** по ур-нию $(R_2CH)_2O + 3H_2SO_4 \rightarrow 2R_2CH^+ + 3HSO_4^- + H_3O^+$ ($i = 6,0$) (2). Образование одного и того же КИ в ур-ниях 1 и 2 было доказано по идентичности спектров на примере **II** и $(R^2R^3CH)_2O$. Значение *i*-факторов возрастает с течением времени для р-ров **II**, **IV**, **V** и **VI**, в то время как для **I** и **III** они сохраняются постоянными. Это явление объяснено возникновением побочной р-ции сульфирования, напр. $R^2_2CHOH + 4H_2SO_4 \rightarrow HO_3SC_6H_4R^2CH^+ + 3HSO_4^- + 2H_3O^+$ ($i = 6,0$), невозможной в случаях **I** и **III**. Наличие КИ $R^1_2CH^+$ (**Ia**), $R^2R^3CH^+$ (**IIa**), $R^3_2CH^+$ (**IIIa**), $R^3R^4CH^+$ (**IVa**), $R^5_2CH^+$ (**Va**) и $R^3R^5CH^+$ (**VIa**) в 100%-ной H_2SO_4 подтверждается образованием метиловых эфиров **I—VI** со скоростью, значительно превышающей скорость обычной р-ции этерификации, катализируемой к-тами. Так, при выливании сразу после приготовления р-ров 0,25 *г* **I—VI** в 15 *мл* 100%-ной H_2SO_4 в 75 *мл* абс. CH_3OH выделены $R^1_2CHOCH_3$ (выход 77,6%, т. пл. 77,5—78°), $R^2R^3CHOCH_3$ (73%, 78,0—78,2°), $R^3_2CHOCH_3$ (74,3%, 116—117°), $R^3R^4CHOCH_3$ (67,5%, 56—57°), $R^5_2CHOCH_3$ (78,5%, 68—69°) и $R^3R^5CHOCH_3$ (68%, 72°). При выливании тех же р-ров в 125 *г* смеси льда и воды образуются из **I**, **II**, **V** и **VI** эфиры $(R^1_2CH)_2O$, $(R^2R^3CH)_2O$, **V** и **VI** с выходом 98, 80, 90 и 85% соответственно, а из **III**, **IV** и R^4_2CHOH-исходные карбинолы с выходом 93, 97 и 78% соответственно. Образование эфиров объясняется согласно схемам: *а*) $(R)_2CH_2^+ + 2H_2O \rightarrow (R)_2CH_2OH + H_3O^+$; *б*) $(R)_2CH_2^+ + (R)_2CH_2OH + H_2O \rightarrow (R)_2CH - O - CH(R)_2 + H_3O^+$. Стадия *б* не происходит тогда, когда во всех четырех ортоположениях по отношению к карбониевому углероду находятся CH_3-группы (**IIIa**, **IVa** и $(R^4)_2CH$), что объясняется стерич. препятствиями. Стабильность КИ **Ia—VIa** была охарактеризована по миним. конц-ии H_2SO_4, при кото-

рой появляются окрашенные КИ в водн. р-ре. Для этого смесь 0,05 *г*. **I—VI**, 10 *мл* CCl_4 и 50 *мл* H_2O при 20° титровали 96%-ной H_2SO_4 до появления окрашенных КИ. Миним. значения конц-ии H_2SO_4 оказались следующими (в %); 34,3 (**IIIa**), 39,5 (**IVa**), 59,3 (**VIa**), 64,3 (**Va**), 67,2 (**IIa**) и 68,9 (**Ia**). Стабильность КИ зависит, по мнению авторов, от резонансной стабилизации, сверхсопряжения, индукционного эффекта заместителей, а также от стерич. препятствий. УФ-спектры **Ia—VIa** (250—260 *мμ*, приведены кривые) аналогичны спектру $R^2_2CH^+$ и имеют два максимума абсорбции. Длина волн большого максимума растет с увеличением кол-ва *о*- и *п*-CH_3-заместителей в КИ. Для получения **III** использована методика синтеза R^4_2CHOH (Fuson, Jackson, J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 351), выход 20%, т. пл. 189—190° (из петр. эф.). Восстановлением R^2COR^3 с 4-кратным избытком $LiAlH_4$ в эфире (2 часа) синтезировано **II**, выход 88%, т. пл. 130°. К р-ру R^3H и $AlCl_3$ в CS_2 по каплям добавили R^4COCl и кипятили 3 часа. После гидролиза получили 82% R^3COR^4, восстановленного $LiAlH_4$ до **IV**, имеющего две кристаллич. структуры с т. пл. 155° (из сп.) и 85,5° (из сп.). Вторая модификация более устойчива. Аналогично из R^3H и R^5COCl получили 54% R^3COR^5, т. пл. 137—138° (из сп.). Восстановлением R^3COR^5 и R^5COR^5 получены соответственно **VI**, т. пл. 203—204° (из сп.), и **V**, выход 70%, т. пл. 115° (из сп.). Образование в случае **V** и **VI** эфиров вместо карбинолов объясняется следующим механизмом р-ции: $(R^5)_2CHOH + H_3O^+ \rightarrow Va + 2H_2O$; $H_2O + Va + (R^5)_2CHOH \rightarrow V + H_3O^+$. Е. З.

32340. S_N-механизм реакций ароматических соединений. Часть VII. Брайнер, Миллер, Ливерис, Луц (The S_N mechanism in aromatic compounds. Part VII. Briner Peter G., Miller Joseph, Liveris M., Lutz P. G., Miss), J. Chem. Soc., 1954, Apr. 1265—1266 (англ.)

Скорость р-ции замещения галоида метоксигруппой в *п*-$NO_2C_6H_4X$ (I), где X=F, Cl, Br, J, при действии метилата Na в среде абс. CH_3OH уменьшается, а энергия активации повышается в ряду указанных X в противоположность изменению реакционноспособности галоидобензолов. *E*(*ккал*) и lg*B* соответственно равны: при X=F 21, 2±0,1, 11,75±0,1; Cl 24,05±0,15, 11,2±0,1; Br 24,65±0,1, 11,5±0,1; J 25,0±0,2, 11,4±0,1. Введение второй нитрогруппы в I увеличивает различие скоростей, не влияя на направление изменений. Обсуждается применение найденных ранее (Beckwith, Miller, Leahy, J. Chem. Soc., 1952, 3552) закономерностей изменения энергий активации и энергий связей. Часть VI см. РЖХим, 1956, 22308. З. З.

32341. Аллильные перегруппировки. XXXIV. Реакции триметиламина с α-метилаллилхлоридом. Янг, Клемент, Ши Цзинь-хуа (Allylic rearrangements. XXXIV. The reaction of trimethylamine with α-methylallyl chloride. Young William G., Clement Robert A., Shin Chin-Hua), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 11, 3061—3067 (англ.)

Изучалось взаимодействие триметиламина и α-метилаллилхлорида (I) в р-ре абс. ацетона. Показано, что в этой аллильной системе имеет место как нормальное нуклеофильное образование триметил-α-метилаллиламмонийхлорида (II) (механизм S_N2), так и аномальное образование триметил *транс*-γ-метилаллиламмонийхлорида (III) и триметил-*цис*-γ-метилаллиламмонийхлорида (IV) (механизм S_N2'). Опыты проводились в запаянных ампулах. Полученные продукты анализировались с помощью ИК-спектров; кол-ва образовавшихся трех изомеров (в %): при 40,1° равны **II** 32, **III** 62, **IV** 6%; при 49,7° 29,63 и 8%, при 75,2° 28,65 и 7% соответственно. На основании кинетич. данных показано, что р-ция гомогенна и бимолекулярна; образование всех трех изомеров происходит одновременно; не имеет особого значения возможность образования водородной связи между атомом галоида в **I** и атомом H во вторичном амине, что предполагалось ранее. Установлено, что аномальные продукты **III** и **IV** получаются непосредственно при взаимодействии **I** и $N(CH_3)_3$ и что не происходит ни предварительной перегруппировки **I** в γ-метилаллилхлорид и ни последующей перегруппировки **II** в **III** и **IV**. Определены константы скорости р-ций S_N2 и S_N2': при 40,1, 49,7 и 75,2°: $k(S_N2) = 0{,}0092$, 0,016 и 0,079; $k(S_N2') = 0{,}0196$, 0,0392, 0,204 (*л моль*$^{-1}$ *час*$^{-1}$) при начальных конц-иях RCl 0,1—0,2 *M*, $N(CH_3)_3$ 0,2—0,4 *M*. Энергия активации для S_N2 13,4, для S_N2' 14,5 *ккал/моль*, теплота активации (49,7°) 12,8 и 13,9 *ккал/моль* и энтропия активации (49,7°)—45 и —38 *кал/моль* соответственно. *Транс*-γ-метилаллилхлорид (**V**) и **I** получали, пропуская газообразный бутадиен (615 *г*) при перемешивании, в течение 30 мин., в смесь конц. HCl (2 *л*) и безводн. $ZnCl_2$ (0,9 *кг*), охлаждаемую в бане при т-ре от —20 до —10°. Смесь затем выдерживали при ~20°, получен **I**, выход 11%, т. кип. 63,5—64,2°, n^{25}_D 1,4120, и **V**, выход 39%, т. кип. 84,2—84,8°, n^{25}_D 1,4330. N-метил-α-метилаллиламин (**VI**) получен восстановлением α-метилаллилизотиоцианата $LiAlH_4$, выход 87%, т. кип. 76°, n^{25}_D 1,4092. Для получения N-метил-S-бутиламина (**VII**) р-р метилэтилкетона (0,236 моля), метиламина (0,67 моля) и толуола (50 *г*) помещали в закрытую склянку на несколько дней при ~20°. Продукт р-ции (имин) гидрировали, выход **VII** 50%, т. кип. 78°. N,N-диметил-α-метилаллиламин (**VIII**) получали добавлением 0,2 моля **VI** по каплям при перемешивании в р-р HCOH (35%-ный, 0,22 моля) и HCOOH (90%-ный, 1 моль). После добавления 20 *мл* 2н. HCl выделяли **VIII**, выход 90%, т. кип. 91°, n^{25}_D 1,4102. **II** получали из смеси 12 *г* **VIII**, 36 *мл* метилхлорида и 60 *мл* эфира (2 дня при ~20° в запаянной ампуле), выход **II** 92%, т. пл. 203° (разл.). **III** получали из эфирного р-ра **V** и $N(CH_3)_3$ (5,5 дня при ~20° в вакууме), т. пл. 187,8—188° (из $CHCl_3$). Аналогично из **V** получен **IV**, т. пл. 184,5—185° (разл.). Г. М.

32342. Ацилирование некоторых ароматических соединений по методу Фриделя — Крафтса действием хлорангидридов кислот. Сметс, Верхюлст (L'acylation au moyen de chlorures d'acides de quelques composés aromatiques par la méthode de Friedel et Crafts. Smeets F., Verhulst J.), Bull. Soc. chim. belges, 1954, 63, № 11—12, 439—456 (франц.)

Исследована р-ция между хлорангидридами CH_3COCl (**I**), CH_3CH_2COCl (**II**), $CH_3(CH_2)_2COCl$ (**III**), $C_6H_5CH_2COCl$ (**IV**), $C_6H_5CH{=}CHCOCl$ (**V**), C_6H_5COCl (**VI**), с одной стороны, и ароматич. соединениями $C_6H_5CH_3$ (**VII**), C_6H_6 (**VIII**), C_6H_5Cl (**IX**) и C_6H_5Br (**X**), с другой, в присутствии $AlCl_3$, в условиях синтеза по Фриделю — Крафтсу. Процесс протекает с образованием комплекса $RCOCl \cdot AlCl_3$, который с ароматич. соединениями дает количественно соответствующий кетон, также в виде комплекса с $AlCl_3$, по ур-нию: $RCOCl \cdot AlCl_3 + ArH \rightarrow ArCOR \cdot AlCl_3 + HCl$. При ацилировании образуются монопроизводные, исключительно в параположении. Скорость р-ции определяли по кол-ву выделившегося HCl, удаляемого током воздуха. Употреблявшиеся ароматич. соединения реагируют с весьма различными скоростями, отличающимися на несколько порядков. Р-ция между **VI** и **VII** протекает настолько быстро, что максим. скорость тока воздуха

(100*л/час*) оказывалась недостаточной для удаления HCl. В этом случае скорость р-ции искусственно уменьшали, проводя ее в среде **X**. По отношению к комплексу $RCOCl \cdot AlCl_3$ р-ция протекает по первому порядку. Значения констант скорости k (в $мин^{-1}$) для р-ции между **VI** и **IX** при избытке **IX** (2 моля) относительно комплекса (0,1 моль $RCOCl \cdot AlCl_3$+0,1 моль $AlCl_3$) равны: для 90° 0,0142, для 100° 0,0311, для 110° 0,0676, для 120° 0,134. По отношению к ароматич. соединениям р-ция в разб. р-рах также протекает по первому порядку; в конц. р-рах влияние разбавления маскируется вторичными эффектами, напр. диэлектрич. постоянной среды при ионных р-циях. Для р-ции между **VI** и **VII** в среде **X** как р-рителе, при 15°, $k=1{,}3 \cdot 10^{-2}$ (*моль/л*$^{-1}$ *мин*$^{-1}$). По отношению к обоим реагентам р-ции идут по второму порядку. Все они согласуются с ур-нием Аррениуса. Даны значения энергии активации E_a ($\pm$ 1 *ккал*) и констант скорости, k (*моль/л*$^{-1}$ *мин*$^{-1}$ при 40° для различных пар реагентов: **IV** и **X** 13,5, 0,01096; **IV** и **IX** 12,8, 0,01445; **I** и **X** 14,3, 0,005495; **I** и **IX** 13,5, 0,007762; **II** и **X** 14,8, 0,003388; **II** и **IX** 12,9, 0,004786; **III** и **X** 14,0, 0,002692; **III** и **IX** 12,9, 0,004786; **VI** и **X** 19,4, 0,0000178; **VI** и **IX** 20,4, 0,0000155; **VI** и **VII** 15,0, 0,1175; **VI** и **VIII** 13,4, 0,002239; **V** и **VII** 15,4, 0,02951; **V** и **VIII** 12,7, 0,000933. Результаты для различных реагирующих систем не зависят от природы р-рителя и в ординатах lg $k-\sigma \times 10^3$ ложатся (по ур-нию Хамметта lg$k=\rho\sigma+$const) на прямую линию (σ — функция, характеризующая заместитель в бензольном ядре, ρ — наклон, равный для **VI** и ароматич. соединений ≈ -10). Б. М.

32343. Электрофильное замещение водородом в ароматических соединениях. III. Механизм кислотного катализа декарбонилирования ароматических альдегидов. Шуберт, Залер (Aromatic electrophilic substitution by hydrogen. III. The mechanism of the acid-catalyzed decarbonylation of aromatic aldehydes. Schubert W. M., Zahler Roland E.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 1, 1—9 (англ.)

Кинетика декарбонилирования 2,4,6-$(CH_3)_3$ C_6H_2-CHO (**I**), 2,4,6-$(C_2H_5)_3$ C_6H_2CHO(**II**) и 2,4,6-$[(CH_3)_2CH]_3C_6H_2CHO$ (**III**) при 80 и 100° в области конц-ий H_2SO_4 50—100% в присутствии добавок солей изучалась спектрофотометрически и газометрически по выделению CO_2. Псевдомономолекулярные константы скорости декарбонилирования уменьшаются в той области конц-ий H_2SO_4, в которой соответствующий альдегид ArCH=O находится практически полностью в форме $ArCH=O^+H$. Каждый альдегид показывает максим. скорость при разной конц-ии H_2SO_4; чем ниже эта конц-ия, тем больше отношение максим. скорости к скорости в 100%-ной H_2SO_4. Соли $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4, NaH_2PO_4 значительно ускоряют декарбонилирование **I** в 100%-ной H_2SO_4. Спектрофотометрически определены величины pK_a в различных конц-иях водн. H_2SO_4 : **I** 4,6, **II** 4,9, **III** 5,1. Кинетич. данные в целом показывают, что р-ция не протекает по мономолекулярному механизму Хамметта. Возможно, что для других р-ций, следующих ур-нию Хамметта, этот механизм верен. По мнению авторов, стадией, определяющей скорость декарбонилирования, является бимолекулярный переход протона, хотя не исключены и тримолекулярные процессы. Спектрофотометрически определены константы скорости для 3 альдегидов в 85,2%-ной H_2SO_4. Рассчитаны величины относительных скоростей р-ций при 80° (первая цифра), энергии активации (*ккал/моль*) и энтропии активации (энтр. ед.): **I** 1, 28,6, 2,8; **II** 4,5, 26,1, —1,3; **III** 20,6, 24,3, —3,4. Сообщение II см. Schubert W. M., Latourette H. K., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 1829. А. Р.

32344. Электрофильное замещение водородом в ароматических соединениях. IV. Механизм кислотного катализа декарбоксилирования ароматических кислот. Шуберт, Донахью, Гарднер (Aromatic electrophilic substitution by hydrogen. IV. The mechanism of the acid — catalyzed decarboxylation of aromatic acids. Schubert W. M., Donohue Jere, Gardner J. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 1, 9—14 (англ.)

Кинетика декарбоксилирования 2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2CO$-OH (**I**), 2,6-$(CH_3)_2$-4-C_2H_5—C_6H_2COOH (**II**), 2,6-$(CH_3)_2$-4-$[(CH_3)_2CH]C_6H_2COOH$ (**III**), 2,4,6-$(C_2H_5)_3C_6H_2COOH$ (**IV**) и 2,4,6-$[(CH_3)_2CH]_3C_6H_2COOH$ (**V**) изучалась в 80—100%-ной H_2SO_4. Спектрофотометрически определены величины pK_a ионизации этих к-т в сопряженную к-ту $ArCO_2H_2^+$: **I** 7,3, **II** 7,4, **III** 7,4, для перехода **I** в ион ацилония $ArCO^+$ 9,1. Р-ция идет по первому порядку. Из кинетич. данных следует, что декарбоксилирование не следует мономолекулярному механизму Хамметта. Преобладающим процессом при конц-ии H_2SO_4 выше 80% является катализ мол. H_2SO_4. Также имеет место общий кислотный катализ, так как в H_2SO_4 ниже 80%, повидимому, происходит катализ ионом оксония. Скорости декарбоксилирования **I**, **II** и **III** H_2SO_4 разной кон-ции (в области 70,3—100% для **I** и 82,5—100% для **II** и **III**) мало отличаются друг от друга. Это указывает на то, что активирующее влияние групп на стадию, определяющую скорость р-ции, для *n*-CH_3, *n*-C_2H_5 и *n*-$(CH_3)_2CH$, приблизительно одинаково. Если принять, примерно, одинаковое влияние заместителей *o*-$(CH_3)_2CH$, *o*-C_2H_5 и *o*-CH_3, то значительно большая скорость декарбоксилирования **V** по сравнению с **IV** может быть объяснена стерич. эффектами. **II** получен нагреванием ксилидина с абс. спиртом и $ZnCl_2$, выход 27 *г*, т. кип. 104,5—105°/10 *мм*, n_D^{25} 1,5404. А. Р.

32345. Механизм S_E1 декарбоксилирования. Примеры электромерного анионоидного сверхсопряжения. Глик (Mechanism of S_E1 decarboxylations: examples of electromeric anionoid hyperconjugation. Glick Richard E.), Chemistry and Industry, 1955, № 25, 716—717 (англ.)

Скорость декарбоксилирования аниона тринитробензойной к-ты (**I**) изменяется при замене C^{12} атома в карбоксиле на C^{13} и не меняется при переносе р-ции из воды в окись дейтерия, что свидетельствует о том, что лимитирующим скорость р-ции актом является разрыв С—С-связи между атомами углерода карбоксила и кольца. Это обстоятельство, а также снижение скорости декарбоксилирования **I** и трихлоруксусной к-ты (Verhoek и др., J. Amer. Chem. Soc., 1939, **61**, 186; 1943, **65**, 1919; 1950, **72**, 299) при замене воды этанолом в качестве р-рителя, объясняется предлагаемой схемой переходного состояния, в которой заряд карбаниона, образующегося при отщеплении CO_2, распределен между $C_{(I)}$ атомом кольца и группами NO_2 за счет хиноидных структур типа (*A*). Для объяснения роста скорости декарбоксилирования тригалогенацетатов в порядке $CBr_3COO^- > CCl_3COO^- > CF_3COO^-$ (см. предыдущие ссылки, а также Johnson Moelwyn-Hughes, Proc. Roy. Soc., 1940, **A175**, 118), автором предложен механизм, в котором галогенированный карбанион CX_3^- стабилизирован за счет «резонанса» структур типа: $X_2C : X^-$. И. М.

32346. Реакционноспособность свободных радикалов и роль полярного фактора. Долгоплоск Б. А., Ерусалимский Б. Л., Кроль В. А., Романов Л. М. В сб.: Вопр. хим. кинетики, катализа и

реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, 810—820

Изучена относительная активность метильного (I), этильного (II), пропильного (III), изопропильного (IV), бутильного (V), *втор*-бутильного (VI), *трет*-бутильного (VII), аллильного (VIII), кротильного (IX), бензильного (X), бифенильного (XI) и диметилцианометильного (XII) свободных радикалов в среде изопропилбензола (XIII) и циклогексена (XIV). Активность радикалов определялась по глубине протекания р-ций $R^{\cdot}+LH \rightarrow RH+L^{\cdot}$(1) и $2R^{\cdot} \rightarrow R-R$(2) (где LH—р-ритель). В среде XIII наиболее активны (в скобках последовательно т-ра р-ра в °C, выход в % от теории для р-ций 1 и 2): I (120, 56, 0); II (120, 30, 0) и XI (140,46, 5); особенно низкой активностью обладают VII (110,0,—), VIII (120, 0,3, 13), IX (120,0,—) и X (120, 0, 25). Для I, II, III, V и VIII получены данные об относительной активности в р-ции передачи цепи при взаимодействии с некоторыми полимерами. Изменение активности в XIV и в р-ции передачи цепи при взаимодействии с полимерами аналогично данным, приведенным для XIII. Вулканизующее действие свободных радикалов (образование гельфракции при нагревании натурального каучука с источником свободного радикала при 120°) отмечено только для высокоактивных радикалов. Акт передачи цепи путем разрыва непрочных связей —C—C— авторы наблюдали при взаимодействии активных радикалов с полиизобутиленом. Во всех рассмотренных случаях характер поведения свободных радикалов сохраняется в общих чертах и в порядке убывания относительной активности их можно расположить в следующий ряд: I>XI>II>III>V>XII>IV>VI>VIII>IX, X, VII. Таким образом, активность свободных алифатич. радикалов убывает с увеличением длины углеводородной цепи и с переходом от первичных ко вторичным и третичным. Для объяснения различной относительной активности радикалов авторы привлекают представления о полярном факторе, подразумевая под «полярностью» изменение электронной плотности у реакционного центра свободного радикала независимо от того, приводит ли это к образованию дипольного момента или нет. Р. Е.

32347. К фотохимии хлоранила. Шенк, Кольценбург (Zur Photochemie des Chloranils. Schenck Günther Q., Koltzenburg G.), Angew. Chemie, 1954, **66**, № 16, 475 (нем.)

Найдено, что квантовый выход фотохим. р-ции образования тетрахлоргидрохинонбензоата (I) из хлоранила (II) и бензальдегида (III) меньше 0,2. Тем самым исключается схема Мура и Уотерса (РЖХим, 1954, 12688), в которой эта р-ция рассматривается как цепная с большим числом звеньев: $C_6H_5CO\cdot + OC_6Cl_4{=}O - C_6H_5COOC_6Cl_4O\cdot$(IV); $IV + C_6H_5CHO \rightarrow C_6H_5COOC_6Cl_4OH(V)+ C_6H_5CO\cdot$ и т. д. По мнению авторов, фотохим. р-ция протекает как радикальная, но не цепная: $OC_6Cl_4{=}O + h\nu \rightarrow \cdot OC_6Cl_4O\cdot$; $\cdot OC_6Cl_4O\cdot + C_6H_5CHO \rightarrow HOC_6Cl_4O\cdot + C_6H_5CO\cdot \rightarrow$ V. Однако схема Мура и Уотерса имеет значение для термич. образования I из II и III. При нагревании до кипения (188°) в N_2 10 *г* II в 100 *г* III в течение 5 час. получают почти колич. выход I, что, по мнению авторов, происходит за счет радикально-цепной р-ции. При более низких т-рах и добавке перекиси бензоила, как источника бензоильных радикалов, цепи становятся короче в результате обрыва по ур-нию (1). В. В.

32348. Амальгама тетраметиламмония. Портер (Tetramethylammonium amalgam. Porter G. B.), J. Chem. Soc., 1954, Febr., 760—761 (англ.)

При термич. разложении расплавленной амальгамы тетраметиламмония в токе N_2 установлено образование свободных метильных радикалов по взаимодействию газообразных продуктов р-ции с теллуровым зеркалом. В охлажд. ловушке найден $N(CH_3)_3$. Предполагается протекание р-ции по схеме: $(CH_3)_4N\cdot \rightarrow (CH_3)_3N + CH_3$. В. М.

32349. Исследование с помощью O^{18} гипотетического промежуточного образования ионной пары при перегруппировке бензоата 9-гидроперекиси декагидронафталина. Денни (An investigation of the hypothetical ion pair intermediate in the rearrangement of 9-decalyl hydroperoxide benzoate using oxygen-18. Denney Donald B.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6, 1706—1707 (англ.)

Исследована р-ция перегруппировки меченного O^{18} бензоата 9-гидроперекиси декагидронафталина (I) в 1-бензоил-1,6-эпоксициклодекан (II) в метил. спирте и в CH_3COOH. I получен из $C_6H_5CO^{18}Cl$ и гидроперекиси декалина. II восстановлен $LiAlH_4$ до $C_6H_5CH_2OH$ (III) и 1,6-дигидроксициклодекана (IV). Найдено, что в IV переходит не более 2% O^{18}, остальное кол-во O^{18} обнаружено в III. Полученные данные не согласуются ни с предположением о промежуточном образовании ионных пар, в которых $O_{(\beta)}$ и $O_{(\gamma)}$ равноценны, ни с предположением о квазициклич. переходном состоянии, так как в последнем $O_{(\gamma)}$ I должен превращаться в $O_{(\beta)}$ II. Автор предполагает, что течение р-ции можно изобразить схемой, по которой имеет место согласованное смещение бензоатной группы, полностью сохраняющей свою структуру, с одновременным присоединением $C_{(9)}$ к $O_{(\beta)}$. А. Р.

32350. Механизмы реакции. X. Реакция Шмидта. Францен, Краух (Reaktionsmechanismen. X. Die Schmidt-Reaktion. Franzen Volker, Krauch Helmut), Chemiker-Ztg., 1955, **79**, № 21, 738—740 (нем.)

Обзор. Библ. 22 назв. Сообщение IX см. РЖХим, 1956, 22346. М. В.

32351. Аутоокисление ненасыщенных жирных кислот. Никкиля (Tyydyttämättömien rasvahappojen autoksidaatio. Nikkilä Olavi E.), Suomen kem., 1954, **27**, № 5—6, A 131—136 (фин.; рез. англ.)

Сообщение на заседании объединения химиков г. Турку в декабре 1954 г. Приведен обзор исследований по теории аутоокисления ненасыщ. жирных к-т. Библ. 20 назв. М. Т.

32352. Окисление органических соединений. XI. О каталитическом окислении *п*-цимола в жидкой фазе. Хмура М. И., Суворов Б. В., Рафиков С. Р., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 7, 1418—1423

С целью изучения механизма окисления алкилбензолов в жидкой фазе в присутствии солей металлов переменой валентности было проведено окисление *п*-цимола (50 *г* цимола, 170—172°, скорость пропускания O_2 1,6—30 *л/час*, время р-ции 11—20 час.). В качестве катализаторов испытаны Mn-, Co-, Cu-соли *п*-толуиловой и терефталевой к-т, MnO_2, нафтенат Mn, пеностекло и толченое стекло пирекс. Основные продукты р-ции: *п*-$CH_3C_6H_4COCH_3$ (I) (выход 3,3—26,3%), *п*-$CH_3-C_6H_4COOH$ (II) (1,9—26,3%) и смолы (2,3—30,0%). Обнаружены также куминовая и терефталевая к-ты (III), ацетон, 1,1,2,2-тетраметил-1,2-ди-*п*-толилэтан (IV) и следы *п*-крезола и органич. перекисей. Наиболее активный катализатор — толуинат Mn. Окисление идет, повидимому, через начальное образование перекиси цимола *п*-$CH_3C_6H_4C(CH_3)_2OOH$ (V) с последующими стадиями превращения: *а*) V→I→II→III; при этом I частично конденсируется в смолы; *б*) V→ *п*-$CH_3C_6H_4OH + CH_3C(O)CH_3$. Путь *а* основной. Наличие твердой поверхности (пирекс, пеностекло) приводит к увеличению выхода IV до 8,5%, как полагают, вследствие облегчения

рекомбинации соответствующих радикалов на поверхности; наличие радикалов подтверждается и снижением выхода IV с ростом скорости подачи O_2. В. А.

32353. 1,4-Дифенилциклопентадиен-(1,4) как сенсибилизатор и акцептор при фотохимическом диеновом синтезе с O_2. Шенк, Мюллер, Пфенниг (1,4—Diphenyl-cyclopentadien-(1,3) als Sensibilisator und Akzeptor der photochemischen Diensynthese mit O_2. Schenck Günther O., Müller Werner, Pfennig Helga), Naturwissenschaften, 1954, 41, № 16, 374 (нем.)

Из теоретич. представлений (РЖХимБх, 1956, 7742, 5649) следует, что 1,4-дифенилциклопентадиен-1,3 (I) является фотосенсибилизатором диенового синтеза с O_2. При освещении р-ра I с акцептором (А) (напр., α-терпиненом) последний присоединяет O_2, превращаясь в эндоперекись AO_2 (напр., аскаридол). С другой стороны, I в присутствии фотосенсибилизаторов при облучении его р-ра с O_2, выступает как акцептор O_2, не поглощая при этом света, и превращается в эндоперекись (II), т. пл. 112°, строение которого установлено гидрированием до 1,4-дифенил-1,4-диоксициклопентана. I фотосенсибилизирует собственный синтез с O_2 и при освещении его р-ра с O_2 непосредственно превращается в II (500 *мг* I, 100 *мл* C_6H_6, 16°, 16 мин. пропускания O_2, УФ-освещение, выход II 211 *мг*). В фотохим. первичном акте I превращается в бирадикал (Ia). Ia присоединяет O_2, образуя нестойкий Ia...O_2, часть которого распадается быстро на I+O_2+тепло, другая часть реагирует с А, давая AO_2+I. Если А=I, то Ia...O_2+ +I=II+I. В. А.

32354. Нитродиены в диеновом синтезе. Катаев В. Г., Сообщ. о научн. работах Всес. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1955, № 2, 49—53

Исследованы р-ции диенового синтеза 1-(*n*-нитрофенил)-бутадиена (I) с акриловой к-той (II), нитрилом акриловой к-ты (III), акролеином (IV), метиловым эфиром пропиоловой к-ты (V), малеиновым ангидридом (VI), *n*-бензохиноном (VII) и α-нафтохиноном (VIII). Результаты опытов с несимметричными диенофилами подтверждают существование отмеченной ранее (Ropp, Coyner, J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 3960) тенденции I к образованию аддуктов с ориентацией, обратной по отношению к ожидаемой на основе представлений о ионном механизме р-ции. Выход аддуктов в случае II, III, IV, V, VII и VIII составляет в среднем 25—35%, поднимаясь до 70% лишь в случае VI. При конденсации I с VII отмечено ароматизирующее действие I. Исследованием р-ций 1-нитробутадиена-1,3 (IX), синтезированного прямым нитрованием дивинила, установлено, что IX не реагирует с III, IV, VII, VIII и диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой к-ты при 90—100°, повышение т-ры приводит к осмолению компонентов. Выход аддукта в случае р-ции IX с VI составляет всего лишь 4%. Бромированием IX при —10 и +18° получен 1-нитро-3,4-дибромбутен-1 с выходом 99,5%, строение которого доказано окислением в α,β-дибромянтарную к-ту, что свидетельствует об ослаблении дезактивирующего действия NO_2-группы по цепи. На основании сравнения реакционной способности I и IX сделан вывод о смягчении бензольным кольцом влияния нитрогруппы на диеновую систему. И. М.

32355. О механизме синтезов хинолинов. Ардашев Б. И. Уч. зап. Ростовск-на-Дону ун-та, 1955, 25, 71—83

Обзор механизмов р-ций Скраупа, Дебиера — Миллера, Бейера, Чичибабина, Козлова, Пикте. Библ. 58 назв. М. В.

32356. Поведение окиси этилена при повышенных температурах. Зимаков П. В., Сб. Вопр. хим. кинетики, катализа и реакционной способности, М., Изд-во АН СССР, 1955, 175—183

См. РЖХим., 1956, 9352.

32357. Ассоциация молекул органических веществ. Фергусон (Molecular association of organic substances. Ferguson Lloyd N.), J. Chem. Educ., 1954, **31**, № 12, 626—630 (англ.)

Обзор. Рассматриваются клатратные соединения, молекулярные соединения типа пикратов и хингидронов, ассоциация в р-рах, π- и σ-комплексы. М. В.

32358. Язык химика-органика. 3 и 4. Тинли (The language of the organic chemist—3; —4. Tinley E. U.), Alchemist, 1955, **19**, № 9, 522—525, № 10, 590—593 (англ.)

Кратко рассматриваются вопросы оптич. изомерии молекул, в частности изомерия винных к-т и углеводов. Сообщение 2 см. РЖХим, 1956, 15946. М. В.

См. также: Строение органич. соед. 31665, 31673, 31707, 31708, 31713, 31745, 31746, 31981, 32421, 32429, 32459, 32491, 32517, 32530, 32575—32578, 32600, 32601, 32603, 32617, 32619, 32620, 32628, 32629, 32635, 32648, 32652, 32656. Реакционная способность 32518, 32541; 10274Бх, 10339Бх, 10340Бх. Механизм и кинетика р-ций 31981—31984, 31986, 31989—31996, 32004, 32048, 32049, 32361, 32366, 32372, 32391, 32419, 32424, 32437, 32452, 32457, 32512, 32513, 32615

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

32359. Развитие химии Циглера. Муракамн (Ziegler 化學の發展 . 村上喜一郎), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкйси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1955, **13**, № 10, 447—457 (япон.

Обзор. Библ. 40 назв. И. Ц.

32360. Алюминийорганический синтез Циглера при полимеризации олефинов. Мацумура (オレフイン重合に關する K. Ziegler の研究紹介. 松村茂), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1955, **13**, № 5, 235—237 (япон.)

Обзор. Библ. 10 назв. И. Ц.

32361. Исследование каталитического восстановления фталевого ангидрида и родственных соединений. Ратуи (Contribution à l'étude de la réduction catalytique de l' anhydride phtalique et de corps apparentés. Ratouis Roger), Ann. Univ. Paris., 1955, **25**, № 3, 453—456 (франц.)

Показано, что при гидрировании ангидридов или имидов дикарбоновых к-т: фталевой, тетра- и гексагидрофталевой, малеиновой и янтарной, в присутствии Cu-хромитных катализаторов CO-группы восстанавливаются поочередно до CH_2, причем последовательно образуются лактоны и внутренние эфиры или имидины и циклич. вторичные амины. В результате же вторичных р-ций образуются к-ты, спирты, углеводороды; вторичным р-циям способствуют увеличение т-ры и продолжительности р-ции и неустойчивость катализаторов; Cu-хромитные катализаторы на Ba и Ca менее устойчивы, чем на Al. Предположено, что ангидриды восстанавливаются без раскрытия O-содержащего цикла, имиды в енольной форме, а гексагидролактоны и имидины — по механизму гидрирования двойной связи. Д. В.

32362. Синтез некоторых органических соединений в электрическом разряде. Медленное окисление *н*-октена тихим разрядом. Сугино, Иноуэ (有機化合物の放電合成 *n*-オクタンの放電酸化 . 杉野喜一郎, 井上英一), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 1, 10—12 (япон.)

Газообразная смесь 0,85 моля *н*-C_8H_{18} и 1 $м^3$ воздуха пропускали со скоростью 4,63 *л/мин* через трубку для озонирования типа Сименс с тихим разрядом (15 *кв*, 4,5 *ма*). Выходящий газ конденсировали в трубке, охлажд. до —5°, конденсат разделялся дробной экстракцией 10%-ным NaOH и последующей перегонкой в вакууме. Из 78,5 *г* C_8H_{18} получено 58,5 *г* смеси (выход 61,5 *г/квт-ч*), из которой выделены октанолы, выход 53,2%; октаналь и октаноны, выход 20,8%; органич. к-ты, выход 7,6%.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 4, 2219e. O. S.

32363. Применение *трет*-бутилгипохлорита в качестве N-хлорирующего агента. Циммер, Аудрит (Tertiary butyl hypochlorite as an N-chlorinating agent. Zimmer Hans, Audrieth L. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 14, 3856—3857 (англ.)

трет-Бутилгипохлорит (I) (см. Teeter и др., Ind. Engng. Chem., 1949, 41, 849) может применяться в качестве хлорирующего агента при получении N-хлор- и N,N-дихлораминов и N-амидов: N-хлоримида янтарной к-ты (II), Na-соли N-хлор-*о*-толуолсульфонамида (III), N-хлорацетанилида (IV), N-хлорфталимида (V), N,N-дихлор-*трет*-октиламина (VI) и N,N-дихлор-*трет*-бутиламина (VII). II получен из 0,05 моля 92%-ного I, 0,05 моля имида янтарной к-ты с 17 *мл* CH_3COOH и 15 *мл* воды (0°, 1 час); выход 31,3%, т. пл. 149—150°. III получен нагреванием (1 час, 100°) 0,05 моля *о*-толуолсульфонамида, 100 *мл* 1 н. NaOH, 100 *мл* *трет*-C_4H_9OH (VIII) и 0,05 моля I; выход дигидрата 83,9%, т. разл. 170°. 6,6 *г* ацетанилида в 100 *мл* 0,5 н. NaOH и 0,05 моля I оставляют в темноте на 1 час; выход IV 22,7%, т. пл. 91° (из хлф.). Подкислением маточного р-ра при 20° выделено 1,93 *г* 4-хлорацетанилида, т. пл. 171—173°. Смесь 0,05 моля фталимида, 0,05 моля I, 50 *мл* воды и 25 *мл* VIII перемешивают 1 час при 20°; выход V 6,5 *г*, т. пл. 181—183°. VI получали прибавлением по каплям 0,1 моля I при 0° за 20 мин. к р-ру 0,05 моля *трет*-октиламина в 100 *мл* эфира, выход 74,8%, т. кип. 99,5—100,5°/18 *мм*, n_D^{19} 1,4780. VII получен из 0,1 моля *трет*-бутиламина и 0,2 моля I в 200 *мл* эфира, выход 60,5%, т. кип. ~30°/16 *мм* (разл.), n_D^{19} 1,4639. Г. М.

32364. Синтез высших жирных спиртов каталитическим восстановлением жирных кислот. I. Восстановление каприловой, капроновой и лауриновой кислот. Мацуда, Тоёда (脂肪酸の接觸還元による高級アルコールの合成. 第 1 報. カプリル酸, カプリン酸およびラウリン酸の還元. 松田佳雄, 豊田良一), 油脂化學協會誌, Юси кагаку кёкайси, J. Oil Chemists' Soc. Japan, 1955, 4, № 1, 10—14 (япон.)

Практически чистые к-ты, полученные из жирных к-т кокосового жира повторной разгонкой, были восстановлены в присутствии смешанного катализатора из $CuSO_4$, $Na_2Cr_2O_7$, водн. NH_3 и воды (см. Adkins, Connor, Chem. Abstrs, 1931, 25, 1808) в горизонтальном качающемся автоклаве из нержавеющей стали 18 : 8 (объем 1 *л*). 100 *г* жирной к-ты гидрировали с 5 *г* катализатора (предельные условия: начальное давл. 80—120 *кг/см²*, 280—340°, 0—180 мин.). Опыты с каприловой, капроновой и лауриновой к-тами показали, что восстановление протекает так же легко, как восстановление глицеридного масла и эфиров жирных к-т. Жирная к-та сначала восстанавливается до спирта, спирт этерифицирует значительное кол-во оставшейся жирной к-ты. По мере возрастания конц-ии эфира восстановление идет все с большей скоростью. Таким образом, свободный спирт получается в основном восстановлением эфира.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 16, 11299e. Kawamura Sin'itirô.

32365. Получение бромгидринов реакцией олефинов и N-бромсукцинимида в воде. Гасс, Розентал (Bromohydrins from olefins and N-bromosuccinimide in water. Guss Cyrus O., Rosenthal Rudolph), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 9, 2549 (англ.)

Рекомендован препаративный метод синтеза бромгидринов из олефинов и N-бромсукцинимида (I). 0,25 моля стирола (II), 0,25 моля I (95%-ной чистоты) и 100 *мл* H_2O перемешивают (~20°, 35 мин.) до исчезновения I. Слой бромгидрина стирола (III) отделяют, соединяют с бензольным экстрактом водн. слоя и перегонкой выделяют III, выход 81,6%, т. кип. 120—123°/5 *мм*, n_D^{19} 1,5785. III превращают в окись стирола (IV) нагреванием с водн. р-ром NaOH (перемешивание, 0,5 часа, 60°); перегонкой выделяют IV, выход 85,3%, т. кип. 65°/5 *мм*, n_D^{20} 1,5340. I регенерируют из водн. слоя действием Br_2 в щел. среде, выход 50%. Этими же методами получены (перечисляются названия в-ва, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, n_D) бромгидрин циклогексена, 79,3, 73—75/5, 1,5180 (20°); бромгидрин триметилэтилена, 76,5, 49—51/10, 1,4723 (20°); бромгидрин 1,4-дигидронафталина, 30,0, т. пл. 106—106,5°; бромгидрин индена, 59,1, т. пл. 130—131°; бромгидрин K-соли коричной к-ты, 35,0, т. пл. 124—125°; окись циклогексена, 81,2, 129—130, 1,4528 (20°); окись триметилэтилена 78,2, 72—74, 1,3885 (18°); окись аллилбензола, 56,3, 72—75/3,—; окись окиси мезитила, 56,1, 61—63/20, 1,4290 (17°); окись Na-соли фумаровой к-ты, 60,6, т. пл. 212—213°. С. С.

32366. Изучение окислительного действия N-бромацетамида на первичные и вторичные спирты. Леконт (Etude de l'action oxydante du N-bromacétamide sur les alcools primaires et secondaires. Lecomte Jacques), Ann. Univ. Paris, 1955, 25, № 3, 442—443 (франц.)

Систематически изучено окислительное действие N-бромацетамида (I) на первичные и вторичные спирты и их производные. Установлено, что лучшими р-рителями для этой р-ции являются $CHCl_3$ и C_6H_6; выявлено ускоряющее влияние пиридина на образование соответствующих Br-производных. Окисление с помощью I проводят при 20° и выдержке 12 час. При окислении 16 ароматич. спиртов с OH в α-положении (в ядре) установлено образование кетонов с выходом 40—90%; в случае β-положения OH окисление не идет. При изучении окисления циклогексанона, тетралолов, декалолов, циклогексилметанола, тетралил- и декалилметанолов показано, что кетоны образуются лишь из вторичных спиртов; тетралол-1 образует тетралон-1, тетралол-2 не окисляется. При изучении р-ции окисления спиртов от *изо*-C_3H_7OH до $C_6H_{11}OH$, а также октанола-1 и додеканола-1 показано, что кетоны образуются из вторичных спиртов, первичные спирты образуют лишь эфиры (до 20%). Оксиэфиры не окисляются. Бензиловые спирты ведут себя как вторичные алифатич. спирты. Обсужден механизм р-ции для первичных спиртов: $RCH_2OH \rightarrow RCH_2OBr \rightarrow RCHO \rightarrow$ гемиацеталь$\rightarrow$ $\rightarrow RCH(OBr)OCH_2 \rightarrow$ эфир; для вторичных спиртов: $RCH(OH)R' \rightarrow RCH(OBr)R' \rightarrow RCOR'$. Т. Н.

32367. Действие анионообменников в конденсации Кновенагеля. Мастальи (Action des échangeurs d'anions dans la condensation de Knoevenagel. Mastagli Pierre), C. r. Acad. sci., 1955, 241, № 19, 1313—1315 (франц.)

В р-ции Кновенагеля в качестве конденсирующего средства можно применять анионообменную смолу (I) типа аминофенола. При этом кроме обычных продуктов конденсации 1 молекулы альдегида (II) с 1 молекулой ацетоуксусного эфира (III) получаются продук-

ты конденсации 1 молекулы II с 2 молекулами III. 50 *г* *н*-гексаналя, 25 *г* I и 130 *г* III кипятят 2 часа, добавляют 50 *мл* трихлорэтилена и фильтрат разгоняют, получают 25 *г* III, 18 *г* гексилиденацетоуксусного эфира, т. кип. 135—137°/14 *мм*, n_D^{17} 1,462, и 45 *г* 1-амил-5-метил-2,6-дикарбэтоксициклогексанон-3-ена-4, т. кип. 185°/17 *мм*, n_D^{18} 1,483, d_{17}^{17} 0,979. Смесь 53 *г* C_6H_5CHO, 130 *г* III и 25 *г* II нагревают (2 часа, 100°), оставляют на 12 час. при 18°, получают 40 *г* бензилиден-*бис*-ацетоуксусного эфира, т. пл. 157—158° (из абс. сп.); из маточного р-ра выделяют 25 *г* бензилиденацетоуксусного эфира, т. пл. 59°. При кипячении 2 часа 130 *г* III, 96 *г* фурфурола и 30 *г* I получают 25 *г* фурфурилиденацетоуксусного эфира, т. кип. 160—162°/10 *мм*, т. пл. 61°, и 34 *г* 1-фурил-5-метил-6-карбэтоксициклогексанон-3-ена, т. кип. 197°/10 *мм*, т. пл. 72° (из петр. эф.); оксим, т. кип. 195°/13 *мм*, т. пл. 117—118°.

И. К.

32368. О реакциях 1,2-эпоксисоединений. Тайпале (1.2-epoksiyhdistysten reaktioista. Taipale Väinö), Suomen kemistilehti, 1953, A26, № 12, 381—386 (фин.)

Обзор работ автора о р-циях 1,2-эпоксисоединений. Продолжены исследования по аутоокислению метилметона, при котором образуется оксиметилметон. Вероятно, вначале образуется 1,2-эпоксисоединение, которое далее превращается в оксисоединение без изменения шестичленного кольца. При использовании более устойчивых индандион-1,3-соединений и применении в качестве окислителя H_2O_2 из 2-фенилиндандиона-1,3 получен 1-окси-1-бензоил-(1,2-бензо)-циклобутанон-2.

М. Т.

32369. О реакциях обмена и расщепления в группе четвертичных солей аммония. Сообщение 9. О взаимодействии со вторичными и третичными спиртами четвертичных солей аммония типа [R — O — CH₂—N—]X. Сеткина В. Н., Баранецкая Н. К., Курсанов Д. Н., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1955, № 4, 750—755

Найденная ранее для первичных спиртов (Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1948, № 2, 228) р-ция обмена с четвертичными солями аммония $[ROCH_2N^+\equiv]Cl^- + HOR' \rightarrow [HN^+\equiv]Cl^- + ROCH_2OR'$ распространена на вторичные (ВС) и третичные (ТС) спирты. Конденсацией хлорметиловых эфиров ВС с пиридином получены четвертичные соли $(ROCH_2N^+C_5H_5)Cl^-$ (I), при взаимодействии I с ВС и ТС получены формали $ROCH_2OR'$ (II). Если R и R' различны, то образовавшиеся II частично симметризуются: $2II \rightarrow ROCH_2OR + R'OCH_2OR'$. Хлорметиловые эфиры ВС получены по ранее описанной методике (Ж. прикл. химии, 1943, 16, 36). Синтезировать хлорметиловые эфиры ТС не удалось. Впервые получен хлорметиловый эфир октанола-2, т. кип. 98—99°/18 *мм*, n_D^{20} 1,4357, d_4^{20} 0,9246. 0,135 моля I ($R=C_6H_{11}$) (Iа) и 0,135 моля циклогексанола нагревали 6 час. при 100°, разбавили водой, отделили маслянистый слой и разогнали. Выход II ($R=R'=C_6H_{11}$) (IIа) 63%. Из 0,056 моля I [$R=C_6H_{13}(CH_3)CH$] (Iб) и 0,056 моля октанола-2 (110°, 16 час.) получили II [$R=R'=C_6H_{13}$-$(CH_3)CH$] (IIб), выход 46%. Из 0,34 моля Iа и 0,34 моля бутанола-2 (120—125°, 12 час.) получили 21,2 *г* II [$R=C_6H_{11}$, $R'=C_2H_5(CH_3)CH$], т. кип. 99,5—101,0°/15 *мм*, n_D^{20} 1,4402, d_4^{20} 0,9076, 10 *г* II [$R=R'=C_2H_5(CH_3)CH$] и 8,9 *г* IIа. Из 0,33 моля Iа и 0,33 моля *изо*-C_3H_7OH (100°, 18 час.) получили 16,56 *г* II [$R=C_6H_{11}$, $R'=(CH_3)_2CH$], т. кип. 70—70,5°/6 *мм*, n_D^{20} 1,4370, d_4^{20} 0,9089, 5,84 *г* II [$R=R'=(CH_3)_2CH$] (IIв) и 9,32 *г* IIа. Из 0,39 моля I [R-$(CH_3)_2CH$] и 0,39 моля *трет*-C_4H_9OH (III) (100°, 14 час.) получили 10,65 *г* II [$R=(CH_3)_2CH$, $R'=(CH_3)_3C$], т. кип. 71,1—71,5°/96 *мм*, n_D^{20} 1,3930, d_4^{20} 0,8223, 5,82 *г* II [$R=R'=(CH_3)_3C$] (IIг) и 11,27 *г* IIв. Из 0,22 моля Iб и 0,22 моля III (120°, 17 час.) получили 12,5 *г* II [$R=(CH_3)_3C$, $R'=C_6H_{13}(CH_3)CH$], т. кип. 128—129°/29 *мм*, n_D^{20} 1,4204, d_4^{20} 0,8351, 2,31 *г* IIг и 11,2 *г* IIб. Из 0,27 моля Iа и 0,27 моля *трет*-$C_5H_{11}OH$ (100—115°, 16 час.) получили 5,27 *г* II [$R=C_6H_{11}$, $R'=C_2H_5(CH_3)_2C$], т. кип. 119,5—120,5°/23 *мм*, n_D^{20} 1,4453, d_4^{20} 0,9103 и 8,83 *г* IIа. Сообщение 8 см. Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1951, 81.

И. Л.

32370. О реакциях хлорангидрида карбаминовой кислоты с кислородсодержащими циклическими соединениями. I. Боберг, Шульце (Über die Umsetzungen von Carbaminsäurechlorid mit sauerstoffhaltigen Ringverbindungen I. Boberg Friedrich, Schultze Georg Richard), Chem. Ber., 1955, 88, № 2, 275—280 (нем.)

Хлорангидрид карбаминовой к-ты (I) реагирует с эквимолекулярными кол-вами α-окисей (окись этилена (II), окись циклогексена (III), эпихлоргидрин (IV)), а также с окисью триметилена (V), образуя соответствующие хлоргидрины и HOCN; побочно образуются 3—13% уретанов этих хлоргидринов (УХГ) (напр., из II — $NH_2COOCH_2CH_2Cl$ (VI)) и до 3% аллофанатов хлоргидринов (АХГ) (из II — $NH_2CONHCOOCH_2CH_2Cl$ (VII)). Р-ция I с II—V в присутствии безводн. $AlCl_3$ или HCl (газа) приводит к образованию УХГ ($HOCH_2CH_2Cl + HCl + HOCN \rightarrow$ VI). При взаимодействии 2 молей I с 1 молем II—V получаются УХГ, а при длительном стоянии — также и АХГ вследствие медленной р-ции УХГ с HOCN + HCl. АХГ получаются также из хлорангидрида аллофановой к-ты (VIII), образующегося из I (2I → VIII + HCl). Тетрагидрофуран (IX) реагирует с I лишь в отсутствие р-рителя. Тетрагидропиран с I дает только продукты полимеризации. К 0,2 моля II в 100 *мл* абс. эфира при 0° прибавляют 0,2 моля I в 70 *мл* эфира; через 30 мин. выделяют CH_2OHCH_2Cl, выход 50%, т. кип. 56°/12 *мм*. Аналогично получены: из III — *транс*-2-хлорциклогексанол (X), выход 79%, т. кип. 73—74°/10 *мм*, т. пл. 29°, n_D^{35} 1,3831; из IV — 1,3-дихлор-2-оксипропан (XI), 79%, т. кип. 66°/11 *мм*, n_D^{20} 1,4830, n_D^{34} 1,4768; из V — 3-хлорпропанол (XII), 45%, т. кип. 63—64°/16 *мм*, n_D^{20} 1,4440. В тех же условиях к р-ру добавляют ~1 *г* безводн. $AlCl_3$ или насыщают HCl (газом), через неделю, после обработки и отгонки эфира получают VI, выход 60%, т. пл. 72—73° (бзл.), УХГ X, 99%, т. пл. 147° (из бзл.), УХГ XI, 93%, т. кип. 110—112°/3 *мм*, т. пл. 82° (из бзл.), УХГ XII, 90%, т. пл. 62° (из бзл.). Выходы УХГ при р-ции II—V с 2 молями I соответственно 77, 87, 96, 95%. Если обработку такой смеси производить через 14 суток, то выходы VI и УХГ X—XII соответственно 24, 23, 60, 25%, и получаются АХГ: VII 47%, т. пл. 183° (из CH_3OH), АХГ X 29%, т. пл. 189° (из CH_3OH), АХГ XI 38%, т. пл. 189° (из CH_3OH), АХГ XII 51%, т. пл. 166°. 0,3 моля I нагревают при 30° до потери в весе 5,5 *г*, остаток растирают, вносят в 100 *мл* эфира, добавляют по 0,15 моля II—V в 50 *мл* эфира и нагревают 1 час, выход VII и АХГ X—XII 39, 47, 72, 53% соответственно. К 175 *г* IX прибавляют 120 *г* I и немного Zn-пыли, через 24 часа добавляют 500 *мл* воды, выход АХГ 4-хлорбутанола-1 (XIII — спирт) 81%, т. пл. 162° (из CH_3OH). Взаимодействием XIII с I в эфире (1 час кипячения) получен УХГ XIII (XIV), выход 86%, т. пл. 75° (из 50%-ного CH_3OH). XIV и I дают 77% АХГ XIII.

В. В.

32371. Восстановление уретанов алюмогидридом лития. Кнабе (Reduktion von Urethanen mit Lithiumaluminiumhydrid. Knabe Joachim), Arch. Pharmazie, 1955, **288/60**, № 10, 469—472 (нем.)

В продолжение исследования строения алкалоидов ряда *бис*-(бензилтетрагидроизохинолина) путем превращения их в *бис*-уретаны (см. РЖХим, 1956, 16229) исследовано восстановление некоторых уретанов действием $LiAlH_4$. Установлено, что, как правило, восстановление приводит к превращению C_2H_5OCO-группы уретана в CH_3-группу. Так, из этилового эфира дифениламин-N-карбоновой к-ты получен N-метилдифениламин, т. кип. 278°, n_D^{20} 1,6192; из этилового эфира пиперидин-N-карбоновой к-ты — N-метилпиперидин, выход ~ 100%, т. кип. 105—106°, n_D^{20} 1,4341; пикрат, т. пл. 225° (из водн. сп.); хлорплатинат, т. пл. 210°; из N,N'-*бис*-карбэтоксипиперазина — N,N'-диметилпиперазин, выход ~100%, т. кип. 132°; пикрат, т. пл. 279—281° (из воды); хлорплатинат, т. пл. ~266° (из конц. HCl). Из этилового эфира карбазол-N-карбоновой к-ты (I) вместо N-метил- получен N-метилолкарбазол (II), выход ~80%, т. пл. 131—132° (из эф.-этилацетата). Образование II объясняется тем, что CO-группа I по своим свойствам приближается к карбонилу кетонов (Wittig G., Hornberger P., Liebigs Ann. Chem., 1952, **577**, 11). Восстановление проводят, прибавляя по каплям эфирный р-р сухого уретана к эфирной суспензии избытка $LiAlH_4$, кипятят 2 часа, прибавляют этилацетат, кипятят 30 мин., разбавляют эфиром, при охлаждении добавляют немного воды, водн. слой экстрагируют эфиром и присоединяют экстракт к основному р-ру. Ю. В.

32372. Оксо-реакция как метод синтеза. Хейсек (The oxo reaction as a synthetic method. Hasek Robert H.), Organ. Chem. Bull., 1955, **17**, № 1, 1—5 (англ.)

Приведен обзор работ по механизму р-ции оксосинтеза (ОС) или «гидроформилирования». Образование изомеров при синтезе высших альдегидов рассматривается как ограничение в применении ОС в качестве общего метода. Приведены правила Кильмана, предсказывающие образование изомеров в зависимости от строения олефинов и наличия в молекуле активных функциональных групп или заместителей. Рассмотрены особенности методики проведения р-ций ОС. Библ. 20 назв. С. С.

32373. Химия 1,3,5-гексатриена. Вудс, Больджано, Дагган (The chemistry of 1,3,5-hexatriene. Woods G. F., Bolgiano N. C., Duggan D. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 7, 1800—1803 (англ.)

Восстановлением гексадиен-2,4-аля-1 (I) $LiAlH_4$ получают гексадиен-2,4-ол-1 (II), дегидратацией которого на Al_2O_3 приготовляют гексатриен-1,3,5 (III), который не полимеризуется заметным образом при хранении. Нитрование III смесью $CH_3COOH+HNO_3$ приводит к нитрогексатриену (IV). Диеновым синтезом из III и малеинового ангидрида (V) получают ангидрид 3-винил-1,2,3,6-тетрагидрофталевой к-ты (VI), который при гидрировании над Pd/C с последующим гидролизом дает 3-этилфталевую к-ту (VII). Окислением VII с $KMnO_4$ синтезируют бензолтрикарбоновую-1,2,3 к-ту (VIII). Р-цией I с C_6H_5MgBr приготовляют 1-фенилгексадиен-2,4-ол-1 (IX), который изомеризуется известным методом (Barany H. C. и др., J. Chem. Soc., 1951, 2094) в 1-фенилгексадиен-1,3-ол-5 (X). Дегидратация X на Al_2O_3 при т-ре ниже 300° приводит к 1-фенилгексатриену-1,3,5 (XI), а при 350° к 1-фенилциклогексадиену-1,3 (XII), строение которого подтверждено синтезом другим путем. 3-фенилциклогексен-2-он-1 (XIII) восстанавливают $LiAlH_4$ до 3-фенилциклогексен-2-ола-1 (XIV), дегидратация которого над Al_2O_3 приводит к XII. Показано, что циклогексен-2-он-1 (XV) при р-ции с C_6H_5MgBr с последующей аллильной перегруппировкой дает XIV. При нагревании XI над Al_2O_3 при 350° также получают XII. 1,2-ди-(циклогексен-1-ил)-этилен (XVI) при нагревании с Pd/C циклизуется до фенантрена (XVII). Также I или сорбиновая к-та при 350—400° над Al_2O_3 дают соответственно C_6H_6 или C_6H_5OH. Восстановлением I $LiAlH_4$ в эфире получают II, выход 85%, т. кип. 48—50°/5 *мм*, т. пл. 29° (из петр. эф.), n_D^{30} 1,4980; 3,5-динитробензоат, т. пл. 85° (из петр. эф.). II пропускают в вакууме через колонку с Al_2O_3 при 300—320°, приготовляют III, выход 68%, т. кип. 79—80°, n_D^{25} 1,5025. Аналогично гексадиен-3,5-ол-2 переходит в III. К р-ру 5 *г* III в 60 *мл* CH_3COOH и 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ прибавляют по каплям 4,1 *г* конц. HNO_3 при т-ре ниже 40°. Через 15 час. (20°) выделяют 1 *г* IV, т. кип. 60—70°/6 *мм*, n_D^{25} 1,5534. III при диеновом синтезе с V дает VI, выход 60%. Последний гидролизуют разб. основанием. Получают винилтетрагидрофталевую к-ту, т. пл. 158—159° (из воды). Гидрирование VI над 10%-ным Pd/C при 300° приводит к ангидриду VII, выход 35%, т. пл. 96—98° (из петр. эф.), который при гидролизе дает VII, т. пл. 171—172° (из разб. HCl (к-та). Окислением ангидрида VII $KMnO_4$ получают VIII, выход 62%, т.пл. 190° (из бзл.-диоксана); триметиловый эфир, т. пл. 98—100°. Р-ция I с C_6H_5MgBr приводит к лабильному IX, который при хранении окисляется воздухом, давая 5-фенилпентадиен-2,4-аль-1 (XVIII); семикарбазон, т. пл. 220° (разл.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 194—196°. Окислением XVIII Ag_2O получают 5-фенилпентадиен-2,4-овую к-ту, т. пл. 164—165°. IX легко изомеризуется в X. Дегидратацией IX или X над Al_2O_3 при 275° приготовляют XI, а при 350°, вероятно, XII, выход 30—50%, т. пл. 85° (из петр. эф.). XI при нагревании с Al_2O_3 при 350° переходит в XII. Гидрированием XII над 10%-ным Pd/C выделяют смесь бифенила и фенилгексана. 26 *г* XIII восстанавливают $LiAlH_4$ в XIV, выход 19 *г*, т. пл. 60—61° (из петр. эф.). Гидрирование XIV над Pd/C в спирте приводит к 3-фенилциклогексанолу-1, т. пл. 78—80° (из петр. эф.). Последний окисляют $K_2Cr_2O_7$ до 3-фенилциклогексанона-1; семикарбазон, т. пл. 167—169°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 169—171°. Дегидратацией XIV над Al_2O_3 получают XI. Ди-(1-оксициклогексил)-ацетилен гидрируют над скелетным Ni до 1,2-ди-(1-оксициклогексил)-этилена, т. пл. 147—148° (из абс. сп.). Последний при дегидратации над Al_2O_3 при 325—350° в вакууме дает XVI, выход 60%, т. кип. 105°/0,2 *мм*. Приведены данные УФ-спектров IV и XII. Г. С.

32374. Влияние металлов на синтез 1,1,2-трихлорметанов. Цукада 1, 1, 2- (1,1,2-トリクロルエタン合成に於ける金属の影響.塚田剛蔵),工業化學雑誌, Коге кагаку дзасси, J. Chem. Soc., Japan, udustr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 2, 106—108 (япон.)

Побочные продукты в синтезе $ClCH_2CHCl_2$ из $CH_2{=}CHCl$ и Cl_2 изучались с помощью спектров комб. расс., хим. анализа и исследования некоторых физ. свойств. Подтверждено присутствие в побочных продуктах следующих в-в: без металла — $ClCH_2CCl_3$ (I), $(CHCl_2)_2$ (II) и C_2HCl_5 (III); в присутствии Fe — *транс*-$ClCH{=}CHCl$, CH_3CHCl_2 и II; с Pb — CCl_4, I, II и III.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 7, 4495 b.

Katsuya Inouye.

32375. Синтез некоторых β-галоидэфиров из олефинов. Исагулянц В. И., Максимова И. С., Докл. АН АрмССР, 1955, **20**, № 4, 121—126

Хлоралкоксилированием олефинов алкилгипохлоритами в момент образования в присутствии щелочи впер-

вые получены следующие β-хлорэфиры амиленхлоргидрина (перечисляются эфир, т. кип. в °C, n_D^{20}, d_4^{20}): бутиловый, 191—193, 1,4309, 0,9237; бензиловый, 122—124, 1,5040, 1,0468; циклогексиловый, 137/16 *мм*, 1,4640, 0,9826. Показано, что бутиловый эфир амиленхлоргидрина химически устойчив. А. С.

32376. Синтез метилэтилэтинилкарбинола. Тиле, Мартинес (Preparacion del etinil-etil-metil-carbinol. Thiele Wolfgang E., Martínez Héctor), Ciencia, 1955, **15**, № 4—5, 70 (исп.; рез. нем.)

Через 4 моля $CH_3COC_2H_5$ (I) при 40° проводят быстрый ток C_2H_2, затем C_2H_2, насыщ. парами I, при —10° вводят в суспензию 4 молей $NaNH_2$ в 2 *л* абс. эфира (предварительно насыщ. C_2H_2), через ~3 час. вводят в реакционную смесь весь I, массу выливают на лед, подкисляют разб. H_2SO_4 (1 : 2) до pH 2,5, экстрагируют, разгонкой выделяют и очищают метилэтилэтинилкарбинол (II), выход 70%, т. кип. 36—38°/28 *мм*. Предложенный способ дает наивысший выход II по сравнению с известными ранее. Л. Я.

32377. Восстановление α,β-эпоксиэфиров с помощью алюмогидрида лития. Мичович, Михайлович (Редукциja, α,β-епоксиестара помоћу литиjумалуминиjум-хидрида. Мићовић Вукић М., Михаиловић Михаил Љ), Гласник Хем. друштва, 1955, **20**, № 5, 299—312 (серб.; рез. англ.)

Восстановлением замещ. α,β-эпоксиэфиров (Ia—д) $LiAlH_4$ получены первично-вторичные и первично-третичные β-гликоли (IIa—д). Разрыв окисного цикла β-фенил- и β,β-диалкил-α,β-эпоксиэфиров происходит исключительно у β-атома С, что авторы объясняют совпадением индуктивного эффекта эфирной группы и пространственного влияния третичного С-атома. При попыт-

$$RR'C - CH(COOC_2H_5)O \; I \rightarrow RR'C(OH)CH_2CH_2OH \; II$$

а R = CH_3, R' = CH_3; б R = CH_3, R' = C_2H_5; в R = CH_3, R' = C_6H_5; г RR'C = $H_2C(CH_2)_4C$<; д R = H, R' = C_6H_5

ке селективного восстановления I в эпоксиспирты выделены β-гликоль и неизмененный I. Строение II доказано окислением их с помощью $KMnO_4$ в β-оксикислоты и превращением последних (за исключением к-ты из IIд) в соответствующие непредельные к-ты, а также встречным синтезом IIa—IIд путем восстановления эфиров β-оксикислот. К 0,1 моля $LiAlH_4$ в 120 *мл* эфира прибавляют 0,1 моля Iд в 120 *мл* эфира, нагревают 30 мин., разлагают 7,5 *мл* воды и 10%-ной H_2SO_4 и экстрагируют эфиром IIд, выход 77,6%, т. кип. 171—174°/10 *мм*; ди-*n*-нитробензоат, т. пл. 112—113°. Так же из Iв получают IIв, выход 76,7%, т. кип. 112—113°/0,6 *мм*. Из 0,15 моля Ia в 100 *мл* эфира и 5,7 *г* $LiAlH_4$ в 150 *мл* эфира (реакционная смесь разлагалась 4,5 *мл* воды + +7,5 *мл* 15%-ного NaOH и осадок экстрагировался $CHCl_3$) получают IIa, выход 77,7%, т. кип. 102—104°/11—12 *мм*; монофенилуретан, т. пл. 88°. Аналогично из Iб получают IIб, выход 76,3%, т. кип. 116—119°/12 *мм*. Из 18,4 *г* Iг в 200 *мл* эфира и 3,8 *г* $LiAlH_4$ в 120 *мл* эфира получают IIг, выход 78,4%, т. кип. 147—149°/12 *мм*. При восстановлении этилового эфира β-окси-β-фенилпропионовой к-ты с помощью $LiAlH_4$ получен IIд с выходом 80,3%; выход IIa из этилового эфира β-оксиизовалериановой к-ты 75%; выход IIб из этилового эфира β-окси-β-метил-*н*-валериановой к-ты 80,5%; выход IIв из этилового эфира β-окси-β-фенилмасляной к-ты 85%; выход IIг из этилового эфира (1-оксициклогексил)-уксусной к-ты 87,5%. Х. Г.

32378. О четырех геометрических изомерах 2,4-гексадиенола-1. Бутенандт, Хеккер, Цахау (Über die vier geometrischen Isomeren des 2,4-Hexadienols-(1). Butenandt Adolf, Hecker Erich, Zachau Hans Georg), Chem. Ber., 1955, **88**, № 8, 1185—1196 (нем.)

Описаны способы получения и свойства 4 геометрич. изомеров 2,4-гексадиенола-1 (I): *транс-транс*-гексадиенол-1 (сорбинол) (Ia), 2-*цис*-4-*транс*-гексадиенол-1 (Iб), 2-*цис*-4-*цис*-гексадиенол-1 (Iв) и 2-*транс*-4-*цис*-гексадие-

$$H_3CC(H)=C(H)-C(H)=C(H)CH_2OH$$

нол-1 (Iг). Восстановлением сорбинальдегида или сорбиновой кислоты литийалюминий гидридом (см. Reichstein, Amman, Trivelli, Helv. Chim. Acta, 1932, 15, 261) получен Ia, т. пл. 30,5—31,5°; α-нафтилуретан, т. пл. 100,5°; Ia легко окисляется на воздухе; ИК-спектр подтверждает *транс-транс*-конфигурацию Ia. Расщеплением δ-гексенлактона CH_3ONa получена 2-*цис*-4-*транс*-гексадиеновая к-та, восстановление которой $LiAlH_4$ приводит к Iб, выход 85—90%, т. кип. 50—52°/3—5 *мм*, $\lambda_{макс}$ 229,5 *мμ* (ε 23 100); ИК-спектр (в $CHCl_3$) показывает 3 характерных для сопряженных *цис-транс*-диенов полосы при 10,55, 10,18 и 9,90 μ; α-нафтилуретан, т. пл. 98—99,5°. Гидрированием 1,1 *г* 2,4-гексадиинола-1 (II) (Armitage, J. Chem. Soc., 1952, 1993) (α-нафтилуретан, т. пл. 151°) в 10 *мл* эфира над 0,25 *г* $Pd/CaCO_3$ получена трудно разделимая смесь изомеров I, 0,3 *г* которой действием α-нафтилизоцианата переведены в α-нафтилуретаны (НУ), а 0,8 *г* действием ангидрида 3-нитрофталевой к-ты превращены в полуэфиры 3-нитрофталевой к-ты (ПЭ). Из смеси НУ после перегонки и перекристаллизации получили 29 *мг* чистого α-нафтилуретана 2-*цис*-4-*цис*-гексадиенола, т. пл. 89—90°, из смеси ПЭ выделили 123 *мг* неполного эфира 2-*цис*-4-*цис*-гексадиенол-3-нитрофталевой к-ты (III), т. пл. 120—121°, R_f 0,26. 110 *мг* III растворяли при 20° в 15 *мл* 1 н. KOH, р-р извлекали эфиром, при перегонке получили Iв, выход 86% (на полуэфир), т. кип. 20—30°/10^{-3} *мм*. В суспензию $NaNH_2$ (из 11,5 *г* Na в 500 *мл* жидкого NH_3) пропускают 20 *г* аллилена и затем добавляют 46 *г* эпихлоргидрина в атмосфере N_2, через 15 час. добавляют 30 *г* NH_4Cl, отгоняют NH_3, остаток извлекают эфиром, вытяжку промывают р-ром $AgNO_3$ и водой, при разгонке получают гексен-2-ин-4-ол-1 (IV), выход 19%, $\lambda_{макс}$ 226 *мμ* (ε 13 400), перегиб 334 *мμ* (ε 11 600). Iг получали аналогично Iв при частичном гидрировании IV. Продукт гидрирования переводили в НУ, т. пл. 99—101°, и в ПЭ, т. пл. 117—118°. При омылении ПЭ получили Iг, ИК-спектр которого показывает 3 характерные для конъюгированных *цис-транс*-диенов полосы при 10,65, 10,25 и 10,05 μ. Хим. свойства Ia—Iг, их НУ и ПЭ весьма сходны. УФ-спектры Ia—Iг имеют характерные отличия: Ia $\lambda_{макс}$ 228 *мμ*, ε 25 400; Iб 229,5, 23 100; Iв 231, 16 850; Iг 229,5, 21 450. При облучении нефильтрованным УФ-светом Iб превращается в Ia, остальные изомеры характерных превращений не показали. Приведены кривые УФ-спектров Ia—Iг и кривые ИК-спектров НУ Ia—Iг. Приведены значения R_f при хроматографировании на бумаге эфиров 3-нитрофталевой к-ты и спиртов: CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH, *н*-C_4H_9OH, *н*-$C_5H_{11}OH$, $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$, *н*-$C_6H_{11}OH$, *н*-$C_7H_{13}OH$, *н*-$C_8H_{15}OH$, *н*-$C_{12}H_{23}OH$, Ia, II, 1-метилциклогексанола-2, 1-метилциклогексанола-3, 1-метилциклогексанола-4, $C_6H_5CH_2$-CH_2OH, холестерина. Г. М.

32379. Органические перекиси. Карножицкий (Peroxydes organiques. Karnojitzky V.), Chimie et industrie, 1955, **74**, № 4, 662—668 (франц.)

32380. О месте воздействия кислорода на *н*-гептан. Прицков (Über den Ort des Sauerstoff-Angriffes

auf *n*-Heptan. P r i t z k o w W.), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 14/15, 299 (нем.)

Для определения места воздействия O_2 на молекулу *н*-парафиновых углеводородов *н*-гептан (I) окисляли O_2 при 130° и 2,5 *ат* в присутствии катализаторов (лауринатов Mn или Co). Перегонкой выделяли фракцию кетонов с т. кип. 140—180° (карбонильное число 321) и для идентификации содержащихся в ней изомерных гептанонов окисляли надбензойной к-той (II) в $CHCl_3$ по Бейеру-Виллигеру. Полученные эфиры превращали к гидроксамовые к-ты, разделяемые методом хроматографии на бумаге. Сравнением полученных результатов с хроматограммами продуктов окисления при помощи II искусств. смеси изомерных гептанонов, взятых в соотношении 1 : 1 : 1, найдено, что при окислении I образуются гептаноны-2,-3 и -4 в соотношении 1 : 1 : 0,5. Воздействие O_2 на первичный атом C очень незначительно. С. С.

32381. Способ приготовления алифатических метилкетонов. **В а к а я м а, М а э к а в а** (脂肪族メチルケトンの一合成法・若山誠治、前川春樹)、工業化号雑誌、 Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 9, 716—717 (япон.)

Алифатич. кетоны получаются при действии спирт. щелочи на β-кетоалкилдиметилацетали, полученные из β-хлорвинилалкилкетонов, или непосредственно из β-хлорвинилалкилкетонов также при действии спирт. щелочи. 1,5 *г* β-кетотетрадекандиметилацеталя кипятят 50 мин. с 10 *мл* 10%-ного спирт. NaOH, разбавляют водой, извлекают эфиром, разгонкой выделяют метилундецилкетон (I), выход 92%, т. кип. 136°/15 *мм*, 134°/14 *мм*, т. пл. 28—29°; оксим, т. пл. 48—50°; семикарбазон, т. пл. 125—126°. 1, 5 *г* β-хлорвинилундецилкетона в 4 *мл* CH_3OH смешивают с р-ром 1 *г* NaOH в 8 *мл* CH_3OH, через 4 часа (20°) добавляют 10 капель воды, кипятят 50 мин., далее, как выше описано, выделяют I, выход 70%. Аналогично получены (приведены в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, семикарбазон, т. пл. в°С): метил-*н*-амилкетон, 73, 152/758, 123—124; метил-*н*-гексилкетон, 76, 42/106, 123; метил-*н*-гептилкетон, 78, 89—90/7, 118—119; метил-*н*-нонилкетон, 72, 79—80/5,5, 123. Л. Я.

32382. Исследования в области взаимодействия виниловых и полифункциональных соединений. Сообщение 6. О взаимодействии виниловых эфиров с пентаэритритом. **Ш о с т а к о в с к и й М. Ф., А т а в и н А. С., Ж е б р о в с к и й В. В.,** Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, № 3, 539—543

При взаимодействии $CH_2{=}CHOR$ [$R{=}C_2H_5$(I) или C_4H_9 (II)] с пентаэритритом (III) в присутствии соляной кислоты получен бициклический ацеталь $CH_2OCH(CH_3)\,OCH_2CCH_2OCH(CH_3)OCH_2$, (IV), наряду с диалкоксиацеталями и спиртами. Р-ция проходит, вероятно, путем циклизации неполных ацеталей $(HOCH_2)_3$-$CCH_2OCH(OR)CH_3$(V) и $H_2COCH(CH_3)OCH_2C(CH_2OH)$-$CH_2OCH(OR)CH_3$ (VI) с выделением спиртов, которые с избытком I и II образуют ацетали. Предполагается, что циклизация V и VI происходит быстрее, чем присоединение I ко всем четырем гидроксилам III. К 20 *г* III и 75,3 *г* I прибавляют 6 капель HCl (к-ты), т-ра смеси поднимается до 78°, нейтрализуют K_2CO_3 и выделяют 4,5 *г* спирта, 9 *г* диэтилацеталя и 13 *г* IV. 20 *г* III и 32,8 *г* II перемешивают 10 мин., добавляют 15 капель HCl (к-ты), т-ра повышается до 128°, после нейтр-ции получают 11 *г* бутилового спирта, 10 *г* дибутилацеталя и 13 *г* IV. Аналогично 20 *г* III и 76,4 *мл* II дают 12 *г* бутилового спирта, 20 *г* дибутилацеталя и 29 *г* IV. Сообщение 5 см. РЖХим, 1956, 3761. Л. П.

32383. О полном синтезе *d,l*-туберкулостеариновой, *d,l*-11-метиллауриновой и арахиновой кислот. **С и, Б ы у Х о й, Д а т С ы ё н г** (Sur une synthèse totale des acides (*d, l*) tuberculostéarique (*d, l*) méthyl-11 laurique, et arachidique. S y M i c h e l, B u u - H o i N. P., D a t - X u o n g), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 25, 1813—1815 (франц.)

Описан синтез высших жирных к-т: *d,l*-туберкулостеариновой (I), *d,l*-11-метиллауриновой (II) и арахиновой (III) восстановительным десульфированием производных тиофена с помощью скелетного Ni (см. РЖХим, 1955, 37295, 31629). Метод не применим при наличии стерич. затруднений, напр., для восстановления γ-(2,5-диэтилтиенил-3)-масляной к-ты, т. кип. 207—209°, т. пл. 61° (из петр. эф.), и γ-(2,5-ди-*н*-пропилтиенил-3)-масляной к-ты [т. кип. 238—240°, получена из β-(2,5-ди-*н*-пропилтеноил-3)-пропионовой к-ты с т. пл. 71—72° (из лигр.)]. Хлорангидрид α-метилкаприновой к-ты (получен из α-метилкаприновой к-ты, т. кип. 171—177°/20 *мм*, n_D^{19} 1,4442) конденсируют с тиофеном в CS_2 в присутствии $SnCl_4$ и получают 2-(α-метилкапроил)-тиофен (IV), т. кип. 197—199°/18 *мм*, n_D^{24} 1,4897; семикарбазон, т. пл. 130° (сп.). Восстановление IV по Кижнеру дает 2-(β-метил-*н*-децил)-тиофен (V), т. кип. 172—174°/23 *мм*, n_D^{22} 1,4748. При сукцинилировании V в $C_6H_5NO_2$ в присутствии $AlCl_3$ получают β-[5-(β-метил-*н*-децил)-теноил-2]-пропионовую к-ту, т. пл. 110° (из бзл.). Последняя восстанавливается по Кижнеру в γ-[5-(β-метил-*н*-децил)-тиенил-2]-масляную к-ту (VI), т. кип. 275—277°/28 *мм*, т. пл. 37—38° (из петр. эф.), n_D^{22} 1,4952. Десульфирование VI дает I, т. кип. 246—247°/18 *мм*, т. пл. 24,5—25,0°; амид, т. пл. 78°. Аналогично из 2-изовалероилтиофена получены 2-изоамилтиофен (т. кип. 92°/25 *мм*), β-(5-изоамилтеноил-2)-пропионовая к-та, т. пл. 111° (из бзл.), γ-(5-изоамилтиенил-2)-масляная к-та (т. кип. 216—218°/20 *мм*, n_D^{22} 1,5186) и II, т. кип. 189—190°/16 *мм*, n_D^{22} 1,4198. Хлорангидрид II, т. кип. 156—157°/18 *мм*; амид II, т. пл. 103° (из CH_3OH). Из 2-*н*-додецилтиофена получены β-(5-*н*-додецилтеноил-2)-пропионовая к-та, т. пл. 107° (из петр. эф.), γ-(5-*н*-додецилтиенил-2)-масляная к-та (т. кип. 275—285°/14 *мм*, т. пл. 87° (из петр. эф.)) и III, т. кип. 250—251°/24 *мм*, т. пл. 75—76°; амид III, т. пл. 107°. А. А.

32384. Синтез метилакрилата (пластические материалы, используемые в зубопротезной практике). **П о п п е р, Ж у н и е, М у й к э, П л е ш а** (Sinteza acrilatului de metil. (Materii plastice intrebuințate in protetica dentară. P o p p e r E., J u n i e V., M u i c ă A., P l e ş a V.), Studii şi cercetări stiinț, Acad R. P. R. Fil. Cluj., 1954, Ser. I, **5**, № 3—4, 69—75 (рум.; рез. русс., франц.)

Обсуждаются способы получения метилметакрилата (I); предлагается при получении I из молочной к-ты исходить из лактата Ca, который при встряхивании с PCl_5 образует $CH_3CHClCOCl$ (II), выделяемый при перегонке смеси из фракции 100—120°, выход ~83%. II смешивают с CH_3OH, получают $CH_3CHClCOOCH_3$ (III), выход 52%. III нагревают на слабом пламени 30 мин. с пиридином, получают I, выход 27%. Б. Б.

32385. Этиловый эфир α-оксиизомасляной кислоты. **Б р а з Г. И., С к о р о д у м о в В. А.,** Ж. общей химии, 1955, **25**, № 12, 2289

Описан синтез $(CH_3)_2C(OH)COOC_2H_5$ (I) из ацетонциангидрина (II), основанный на применении р-ции Пиннера. К 439 *г* 26%-ного р-ра HCl в абс. спирте прибавляют при размешивании 205 *г* II; около половины II приливают сразу, остальную часть — постепенно, чтобы т-ра р-ции не поднималась >50°. Нагревают до 70°, оставляют на ~12 час., прибавляют 43,4 *мл* воды, кипятят 4 часа, нейтрализуют по конго при 0—10° 20%-ным

р-ром NH_3 в абс. спирте и отделяют NH_4Cl. Из фильтрата разгонкой выделяют 250 *г* I, т. кип. 50°/17 *мм*, 60°/28 *мм*, 150°/760 *мм*. А. Т.

32386. О новом методе получения этиленовых кислот из β,β'-дихлорвиниловых карбинолов. Ж ю л и а, С ю р з ю р (Sur une nouvelle préparation d'acides éthyléniques à partir de carbinols β,β'-dichlorovinyliques. J u l i a Marc, S u r z u r J e a n - M a r i e), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 3, 317—319 (франц.)

В продолжение предыдущей работы (РЖХим, 1956, 25549) действием KOH в CH_3OH на $R(CH_3)C(OH)C{\equiv}CCl$ ($R{=}C_6H_5$ или *изо*-C_4H_9) с выходом 60—70% получены соответственно β-метилкоричная к-та и смесь α, β- и β,γ-3,5-диметилгексеновых к-т. Ранее описанным методом (J. Chem. Soc., 1949, 1430) приготовлены $R(CH_3)$-$C(OH)CH = CCl_2$ (I), которые превращены в соответствующие тетрагидропирановые эфиры (II). Последние при действии KOH в CH_3OH дают $R(CH_3)C = CHCOOH$ (III). Получены различные I, II и III (приведены R, I, выход в %, т. кип. в °C/*мм*; II, выход в %, т. кип. в °C/*мм*; III, выход в %, т. пл. в °C): CH_3, I, 52, 69—72/15, n_D^{24} 1,4815, II, 83, 126/14, n_D^{21} 1,4815, III, 45, 69; C_2H_5, I, 75, 82—85/18, n_D^{23} 1,4825, II, 88, 140—141/15, n_D^{18} 1,4832, III, 42, т. кип. 110—114/20, n_D^{21} 1,455; C_6H_5, I, 86, 84/0,5, n_D^{20} 1,5660, II, 65, 108—112/0,1; III, 41, 97—98; $C_5H_{11}C{\equiv}C$, I, 93, 94/0,5, n_D^{21} 1,4898, II, 88, 132—134/0,3, n_D^{22} 1,4885, III, 40, 49 (из петр. эф.). II ($R{=}CH_3$ и C_2H_5) получены в виде смесей α, β- и α, γ-изомеров. II ($R{=}C_5H_{11}C \equiv C$) при восстановлении образовал 3-метилдекановую к-ту. I не удалось превратить в II при действии разб. к-т. Г. М.

32387. Реакции активных метиленовых групп с формальдегидом. I. Синтез диэтилового эфира метиленмалоновой кислоты. Т а к а г и, А с а х а р а (活性メチレン基とホルムアルデヒドとの反應に關する研究. 第1報. メチレンマロン酸ジエチルエステルの合成. 高木行雄, 淺原照三), 工業化學雜誌,Ког͡ё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 11, 901—903 (япон.)

С целью повышения выхода $CH_2{=}C(COOC_2H_5)_2$ (I) при конденсации $CH_2(COOC_2H_5)_2$ (II) с CH_2O изучено влияние на процесс добавок 2—5% ацетатов Hg, Cd, Zn (III) Pb, Ba, Mg, Fe, Co, Al, Ca, K и Cu (IV) (ацетаты Mg и Fe вводятся в виде порошка), а также $CuCO_3$ (V) при ведении р-ции в лед. CH_3COOH и соотношении II и CH_2O 1 : 2. Наилучшие выходы I 79, 77 и 74,5% получены при использовании каталитич. добавок соответственно III, IV и V. Изменение соотношения II и CH_2O, напр., 1 : 1 или 1 : 2,5) приводит к снижению выхода I. В отсутствие ингибиторов (гидрохинон, сера, IV) I быстро полимеризуется даже при ~20° с образованием полимера, т. разл. 235°. Смесь 100 *г* лед. CH_3-COOH, 15 *г* параформа, 5 *г* безводн. IV нагревают до 60°, вводят 40 *г* II, перемешивают при 100° 3—4 часа, фильтруют, удаляют р-ритель при 20—30 *мм*, разгонкой выделяют и очищают I, выход 32 *г*, т. кип. 96—98°/12 *мм*, n_D^{25} 1,4310, d_4^{25} 1,056. Приведен ИК-спектр I. Л. Я.

32388. Синтез эфира уксусной кислоты и 2,7-диметилоктадиин-3,5-диола-2,7. Н о г а й д е л и, Г о н а д з е (2,7-დიმეთილ-ოქტადიინ-3,5-დიოლი-2,7-ის ძმრის მჟავის ეთერის სინთეზი. ა. ი. ნოღაიდელი, გ. მ. გონაძე), Тр. Батумск. гос. пед. ин-та, 1953, (1954), 3, 157 —159 (груз.; рез. русс.)

10 *г* 2,7-диметилоктадиин-3,5-диола-2,7 (I), 50 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 1,3 *г* безводн. CH_3COONa нагревали 5 час. (155—165°), продукт выливали в воду и нейтрализовали содой, верхний слой отделяли, водн.— извлекали эфиром, получен полный уксусный эфир I, выход 60%, т. кип. 148—151°/4 *мм*, т. пл. 31—32°, n_D^{20} 1,4908, d_{20}^{20} 1,03807. Установлено, что для получения сложного эфира гликоля диацетиленового ряда требуются такие же условия, как и для эфиров гликолей ацетиленового ряда. Л. Н.

32389. Синтез сложного эфира уксусной кислоты и 3,8-диметилдекадиин-4,6-диола-3,8. Н о г а й д е л и, Г о н а д з е, М е л и т а у р и (3,8-დიმეთილ-დეკადიინ-4,6-დიოლი-3,8 ძმარმჟავას რთული ეთერის სინთეზი. ა. ი. ნოღაიდელი, გ. მ. გონაძე, ფ. გ. მელითაური), Тр. Батумск. гос. пед. ин-та, 1953 (1954), 3, 160—162 (груз.; рез. русс.)

По разработанной ранее методике (см. пред. реф.) нагреванием 5 *г* 3,8-диметилдекадиин-4,6-диола-3,8 (I), 20 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 0,5 *г* безводн. CH_3COONa (6 час., 160—170°) синтезирован полный уксусный эфир I, выход 56,3%, т. кип. 150—152°/1—2 *мм*, n_D^{17} 1,5012, d_{17}^{17} 1,0277. Эфир не кристаллизуется. Л. Н.

32390. Синтезы лактона Massoia **и его аналогов. I. Синтезы лактона децен-1-ол-4-карбоновой-1 кислоты. А б а э, С а т о** (マソイラクトン及びその類似體の合成研究. 第1報. デセン-1-オール-4-カルボン酸-1-ラクトンの合成. 阿部滋弘, 佐藤菊正), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc., Japan, Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 9, 953—955 (япон.)

Реакцией Реформатского из 16,3 *г* $CH_3(CH_2)_5CHO$ (I), 14 *г* $HC{\equiv}CCH_2Br$ и 9,3 *г* Zn в 18,5 *г* C_6H_6 (1,5 часа) получено 9,3 *г* децин-1-ола-4 (II), т. кип. 80—81,5°/5 *мм*. 8 *г* II в 50 *мл* C_6H_6 добавляют к C_2H_5MgBr (из 2,5 *г* Mg) в 70 *мл* эфира, смесь встряхивают со 100 *г* CO_2 при 20—25 *ат* 24 часа, разлагают 71,5 *мл* 5%-ной H_2SO_4, получают 5,1 *г* децин-1-ол-4-карбоновой-1 к-ты (III), т. пл. 43—44,5° (из петр. эф.). 9 *г* III гидрируют над $Pd/BaSO_4$ в 100 *мл* CH_3OH, р-ритель и катализатор удаляют после поглощения 0,92 моля H_2, добавляют 50 *мл* C_6H_6, который затем удаляют в вакууме, получают 7 *г* лактона децен-1-ол-4-карбоновой-1 к-ты, т. кип. 150—153°/9 *мм*. Р-цией Реформатского из 20 *г* I и 30 *г* этилового эфира γ-бромкротоновой к-ты (Chem. Abstrs, 1951, 45, 5631) наряду с 2 *г* этилового эфира децен-1-ол-4-карбоновой-1 к-ты получено 5 *г* этилового эфира декадиен-1,3-карбоновой-1 к-ты, т. кип. 155—160°/4 *мм*.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 14, 9498 b.

Nakanishi Koyi

32391. К изучению реакции малеинового ангидрида с ненасыщенными углеводородами. А л ь д е р, Ш у м а х е р (Zur Kenntnis der Reaktionsweisen von Maleinsäure-anhydrid mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen. A l d e r Kurt, S c h u m a c h e r M a r i a n n e), Chem. Ber., 1954, **87**, № 4, 447—454 (нем.)

Изучены р-ции малеинового ангидрида (I) с ненасыщ. углеводородами с двойными и тройными связями. Показано, что при р-ции I с диаллилом имеет место, как при диеновом синтезе, относительное изменение положения оставшейся двойной связи; при этом происходит перемещение H из сферы донора в сферу акцептора («ен-синтез»): $H_2C{=}CHCH_2CH_2CH{=}CH_2 + HC{=}CHCOOCO$ «ен-синтез» → $H_2C{=}CHCH_2CH{=}CHCH_2CHCH_2$-COOCO (II). При последующем присоединении 2-й и 3-й молекулы I получаются (III) (группировка —CH—CHCOOCO обозначена через M): H—M—$CH_2CH{=}CHCH{=}CHCH_2$—M—H диен. синтез → H—M—$CH_2CHCH{=}CHCH(CH_2$ — M — H) — M III. 10 *г* II (см. Alder K.

и др., Ber., 1942, 76, 27) нагревали с 11 *г* I и 4 *мл* C_6H_6 в автоклаве в течение 25 час. при 180°, получен III, который этерифицировался нагреванием в течение 10 час. с 120 *мл* CH_3OH и 5 *мл* H_2SO_4, затем с CH_2N_2 с образованием гексаметилового эфира (IV), выход 8 *г*, т. кип. 212—218°/0,02 *мм*. При каталитич. гидрировании IV с PtO_2 получен предельный эфир, т. кип. 195—205°/0,02 *мм*. При озонировании IV и последующей этерификации CH_2N_2 получен октаметиловый эфир деканоктакарбоновой-1,2,4,5,6,7,9,10 к-ты, т. кип. 190—194°/0,015 *мм*; т. пл. 114—115° (из водн. CH_3OH). При дегидрировании IV серой и последующем окислении конц. HNO_3 (140°, 6 час.) получена меллофановая к-та; этерификация CH_2N_2 дает ее тетраметиловый эфир (V), т. пл. 127—128°. I и гексин-1 (VI) реагируют иначе, по схеме: $I + HC{\equiv}C(CH_2)_3CH_3 \rightarrow HMC{\equiv}C(CH_2)_3CH_3 \rightarrow HMCH{=}C{=}CH(CH_2)_2CH_3 \rightarrow OCOCOCH_2C{=}CHCH{=}CH(CH_2)_2CH_3$. 15 *г* I, 12 *г* VI и 75 *мл* C_6H_6 нагревали 22—24 часа при 175°, полученный продукт расщепляли водой; при этом выделены две изомерные к-ты $H_2C(COOH)C(COOH){=}CHCH{=}CH(CH_2)_2CH_3$: (VIIa) т. пл. 126—127°, выход 8—12%; (VIIб), т. пл. 164—165° (из горячей воды), выход ~24%. При каталитич. гидрировании VIIб получена *н*-гексилянтарная к-та, т. пл. 87°. При озонировании VIIб выделены малоновая и *н*-масляная к-ты. При нагревании VIIб с I в течение 20 час. при 180° образовались фумаровая к-та и диангидрид $OCOCOCH_2CCH{=}CHCH(CH_2CH_2CH_3){-}M$ (VIII), т. пл. 141—142°. При этерификации VIII CH_3OH и H_2SO_4, а затем диазометаном получен соответствующий диметиловый эфир, т. кип. 155—160°/0,15 *мм*. При дегидрировании этого эфира с серой (240—245°) и последующем окислении и метилировании получен V. 14 *г* I, 10 *г* пентина-2 и 50 *мл* C_6H_6 при нагревании в течение 18 час. при 170° дали масло, т. кип. 125°/0,1—0,2 *мм*, и твердое в-во $C_9H_{10}O_3$, т. пл. 144°. Г. М.

32392. **Фуроновая кислота.** Кога (フロン酸について. 古賀潮)、日本化學雜誌、Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 2, 147—149 (япон.)

Раствор 14 *г* 2-фурилпропионовой к-ты (I) в 1 *л* теплой воды обрабатывают в течение 1—1,5 часа при 5—7° 16 *г* Br_2, смесь прибавляют к Ag_2O (из 110 *г* $AgNO_3$), нагревают 3—4 часа при 60—65°, слабо подкисляют конц. HCl, обрабатывают NaCl, фильтруют, фильтрат экстрагируют 3 *л* этилацетата, вытяжку упаривают, осадок очищают углем, получают 10—12 *г* фуроновой к-ты (II), т. пл. 186° (из воды). 1,4 *г* I в 100 *мл* воды обрабатывают аналогично 1,6 *г* Br_2, смесь прибавляют к 1,2 *г* фенилгидразина в 20 *мл* 50%-ной CH_3COOH, получают фенилгидразон фуронового альдегида, разл. при 142° (из 70%-ного сп.); аналогично получают 2,4-динитрофенилгидразон, разл. при 200°. Приведены значения растворимости II в *г*/100 *мл* при 25±0,1° и р-ритель: 2,3, ацетон; 1,9, $CH_3COC_2H_5$; 2,2, циклогексанон; 0,7, ацетофенон; 0,4, эфир; 0,8, CH_3COOH; 2,6, C_2H_5OH; 0,3, CH_3COOCH_3; 0,8, $CH_3COOC_2H_5$. 3,4 *г* II в избытке CH_3OH и 0,1 *мл* H_2SO_4 кипятят 4 часа, выход диметилового эфира II 55%, т. пл. 102—103°. Приведены также следующие производные: диэтиловый эфир II (III), т. кип. 126—127°/2 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон III, т. пл. 99—100°; диаллиловый эфир II (IV), т. кип. 171—172°/2 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон IV, т. пл. 69—70°. Ag-соль II получена нейтр-цией водн. р-ра II NH_3 и добавлением рассчитанного кол-ва $AgNO_3$; получена также Pb-соль II.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 15, 10188 d. Nakanishi Koji.

32393. **Синтез ε-капролактама реакцией Шмидта.** Ватанабэ (Schmidt 反應によるε-カプロラクタムの合成. 渡邊正元), 工業化學雜誌, Kōgē кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 2, 100—101 (япон.)

ε-Капролактам (I) получен по методу Шмидта (Ber., 1924, 57, 704) с выходом >80%. К 20 *г* 91,8%-ного циклогексанона (II) и 15 *г* NaN_3 в 50 *мл* р-рителя добавляется по каплям в течение 2,5 часа конц. H_2SO_4 при т-ре <50°, из нейтрализованного р-ра экстрагируют I $CHCl_3$. Исследовано влияние различных р-рителей на выход I (исходя из 20 *г* I, при оптимальной т-ре 40°; приведены р-ритель, выход I в %): —, 20,1; CCl_4, 35,1; $CHCl_3$, 69,6; C_6H_6, 78,2; H_2O, 83,0. Необходимо брать 3-кратный избыток H_2SO_4; если применять разб. H_2SO_4, кол-во р-рителя должно быть уменьшено.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 7, 4521. Katsuya Jnouye.

32394. **Нитропарафины и их производные.** Асахара, Кимура (ニトロパラフィン及びその誘導體. 淺原照三, 木村馨), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1955, 13, № 5, 203—215) (япон.)

Обзор. Библ. 141 назв. И. Ц.

32395. **Об изонитрозопроизводных метил-*н*-пропилкетона.** Милоне, Борелло (Sugeli isonitrosoderivati del metil-*n*-propilchetone. Milone Mario, Borello Enzo), Gazz. chim. ital., 1955, 85, № 5-6, 490—494 (итал.)

Нитрозированием метил-*н*-пропилкетона (I) посредством амилнитрита приготовлен изонитрозокетон (II), который вопреки прежним данным (Claisen, Manasse, Ber., 1899, 22, 526; Ponzio, Gazz. chim. ital., 1921, 51, 213) удалось получить в виде двух изомеров: IIa, т. пл. 62° (из CCl_4 или хлф.), дающий при действии $NH_2OH \cdot HCl$ глиоксим, т. пл. 172°, и IIб, т. пл. 50° (выделен охлаждением р-ра масла, оставшегося после отделения IIa, в петр. эфире до т-ры от —50 до —60°). Оксиминирование IIб приводит к глиоксимам, т. пл. 172° и 116°. IIa идентичен нитрозодиэтилкетону, приготовленному нитрозированием диэтилкетона (III), что объясняется дисмутацией IIб по схеме: $CH_3COC({=}NOH)C_2H_5$ IIб $\rightarrow CH_3C({=}NOH)COC_2H_5$ IIa. Приведены ИК-спектры I и III. Л. Я.

32396. **Расщепление β-оксипропионитрилов алюмогидридом лития.** Соффер, Парротта (The cleavage of β-oxypropionitriles with lithium aluminum hydride. Soffer Louis M., Parrotta Elizabeth W.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 13, 3580—3583 (англ.)

Показано, что при восстановлении β-*н*-бутокси-(I), β-*изо*-пропокси-(II), β-*н*-октилокси-(III), β-бензилокси-(IV), β-фенокси-(V) и β-2-нафтоксипропионитрилов (VI) избытком $LiAlH_4$ происходит в значительной степени расщепление эфирной связи и, кроме первичных аминов, образуются спирты, *н*-$C_3H_7NH_2$ (VII), H_2 и NH_3. Алкоксипропионитрилы расщепляются в меньшей степени (5—10%), чем арилоксипропионитрилы (20—25%). Направление р-ции зависит от р-рителя: в тетрагидрофуране (VIII) расщепление доминирует и иногда происходит почти количественно. Повидимому, р-ция в основном идет не через образование акрилонитрила, так как последний при восстановлении $LiAlH_4$ в различных условиях образует главным образом полимерные в-ва. Алкоксипропиламины в отличие от алкоксипропионитрилов не расщепляются $LiAlH_4$. К 0,4 моля $LiAlH_4$ в 400 *мл* эфира прибавляют за 1 час 0,204 моля I (т. кип. 83—89°/8 *мм*, n_D^{24} 1,4164), нагревают 1,5 часа, разлагают водой, подкисляют конц. HCl. Из р-ра выделяют *н*-C_4H_9OH. Осадок подщелачивают и извлекают эфиром VII и γ-*н*-бутоксипропиламин, выход 24,1 *г*, т. кип. 78°/23 *мм*, n_D^{24} 1,4251. Из II получены *изо*-C_3H_7OH, выход 1,9%; VII, γ-изопропоксипропиламин, т. кип.

78—79°/85 *мм*, n_D^{20} 1,4190; хлорплатинат, т. пл. 203°. Из **III**, т. кип. 152—153°/20 *мм*, n_D^{24} 1,4324, получены *н*-$C_8H_{17}OH$, выход 3,2%, и γ-*н*-октилоксипропиламин, т. кип. 101°/1 *мм*, n_D^{24} 1,4383; хлорплатинат, т. пл. 197—198° (разл.). Из **IV** получены $C_6H_5CH_2OH$, выход 11%, **VII**, γ-бензилоксипропиламин, т. кип. 103°/2 *мм*, n_D^{24} 1,5138; хлорплатинат, т. пл. 194—195°. Из **V**, т. пл. 62°, получены C_6H_5OH, выход 16,1%, **VII** и γ-феноксипропиламин (**IX**), т. кип. 110—112°/3 *мм*, n_D^{24} 1,5224; бензамид **IX**, т. пл. 120,5°; и *n*-нитробензамид **IX**, т. пл. 135—136°, хлорплатинат, т. пл. 210—211°. Из **VI**, т. пл. 107°, в среде **VIII** получен β-нафтол, выход 92,6%. **II** при восстановлении в **VIII** расщепляется на 88,7%, **III** на 91,3%, **IV** на 77,4%, **V** на 99,3%. И. К.

32397. Продукты взаимодействия гексаметилендиамина и некоторых неорганических кислот. Зильберман Е. Н., Матвеева Г. Н., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 9, 1013—1016

Исследовались соли, образующиеся из H_2SO_4, HNO_3 и гексаметилендиамина (I). H_2SO_4 и I брались в молярных соотношениях 1 : 1, 2 : 1 и 1 : 2. Установлено, что в первом случае получалась средняя соль; во втором — кислая соль состава $I \cdot 2H_2SO_4 \cdot H_2O$; в третьем—образуется смесь основной соли $2I \cdot H_2SO_4$ с I и со средней солью I. H_2SO_4 (преобладающее направление р-ции). HNO_3 и I реагировали в соотношениях 2 : 1 и 1 : 1, причем в первом случае получена средняя соль $I \cdot 2HNO_3$ (р-ция проводилась с разб. HNO_3; с конц. HNO_3— взрыв); во втором случае не получено однородного в-ва. При насыщении CO_2 метанольного или водн. р-ра I получен карбамат $C_7H_{16}O_2N_2$, т. п. 170—174°, который в водн. среде частично переходит в карбонат I. Д. Т.

32398. Синтез и полимеризация ω-аминокапроновой кислоты. Сёно, Моримото, Хатихама (ω-アミノカ リン酸の合成とその重合. 庄野利之, 森本和久, 八浜義和), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 10, 769—771 (япон.)

3-(2-фурил)-акролеин (I) получен обработкой фурфурола ацетальдегидом в р-ре NaOH. Конденсацией I с этилацетатом в присутствии Na получен этиловый эфир фурфурилиденкротоновой к-ты (II), т. кип. 128—132°/2 *мм*. Каталитич. восстановлением II над скелетным Ni получен этиловый эфир тетрагидрофурилвалериановой к-ты (III), т. кип. 118—124°/3 *мм*. При действии $(CH_3CO)_2O$ III дал этиловый эфир 9-ацетоксинонен-6-овой к-ты (IV), т. кип. 133—150°/3 *мм*. IV превращен в этиловый эфир 9-ацетоксинонановой к-ты (V) восстановлением над скелетным Ni в CH_3OH. V гидролизован NaOH в ω-оксипеларгоновую к-ту (VI), т. пл. 49—50°. VI обрабатывают р-ром HBr и экстрагируют эфиром, получают ω-бромпеларгоновую к-ту (VII), т. кип. 140—155°/2 *мм*. VII в р-ре Na_2CO_3 обрабатывают KCN, экстрагируют эфиром, после отгонки эфира получают кристаллич. ω-цианопеларгоновую к-ту, т. пл. 47—48°, которую восстанавливают над скелетным Ni под давлением в р-ре NH_3 до ω-аминокапроновой к-ты (VIII), т. пл. 176—177°. Нагреванием VIII при 210—215° в течение 2—6 час. в атмосфере N_2 получена опалесцирующая смола, т. пл. 176—178°.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 15, 10234e. Katsuya Jnouye.

32399. Об этилендиаминтетрауксусной кислоте и родственных ей веществах. 1. Мидзумати, Хонда (エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) 及びその類似物質について. I. 水町邦彦, 本田雅健), 化學の領域, Кагаку но р.ики, J. Japan. Chem., 1955, **9**, № 4, 223—235 (япон.)

Обзор. Библ. 51 назв. И. Ц.

32400. О некоторых аминопроизводных γ-бутиролактона. Берти (Su alcuni ammino-derivati del γ-butirro-lattone. Berti Francesco Antonio), Rend. Ist. super. sanità, 1955, **18**, № 1—2, 5—12 (итал.; рез. англ., нем. франц.)

См. РЖХим, 1955, 13894.

32401. О двух диалкиламиноалкильных эфирах 3-метилпентин-1-ола-3. Да-Ре (Su due eteri dialchilamino alchilici del 3-metil-1-pentin-3-olo. Da Re P.), Farmaco. Ed. scient., 1955, **10**, № 10, 798—799 (итал.; рез. англ.)

Конденсацией Na-соли 3-метилпентин-1-ола-3 с $(CH_3)_2NCH_2CH_2Br$ или $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2Br$ получены (приведены в-во, т. кип. в °C/*мм*, *n* и *d*, в скобках указана т-ра в °C): $(CH_3)(C_2H_5)C(C \equiv CH)OCH_2CH_2N(CH_3)_2$, 68—70/12, 1,4347 (24), 0,846 (24); пикрат, т. пл. 86—88° (из сп.); $(CH_3)(C_2H_5)C(C \equiv CH)OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, 86/10, 1,4407 (20), 0,550 (20). Хлоргидраты полученных эфиров не обладают снотворным действием. Л. Я.

32402. Действие этиленимина на эпоксиды. II. Бенуа, Функе (Action de l'éthylénimine sur les époxydes. II. Benoit Germaine, Funke Albert), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 7—8, 946—947 (франц.)

Взаимодействием $RR'NCH_2\underline{CHCH_2O}$ (I) с $\underline{CH_2CH_2NH}$ (II) синтезированы соединения общей ф-лы $RR'NCH_2$-$CHOHCH_2\underline{NCH_2CH_2}$ (III). По схеме $\underline{OCH_2\ CHCH_2Cl}$ + + $RR'NH \rightarrow RR'NCH_2CHOH\ CH_2Cl \xrightarrow{NaOH}$ I (см. Gilman J., Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1291) получены следующие I (перечислены R, R', т. кип. в °C/*мм*): C_2H_5, C_2H_5 (Ia), 60—63/20, R + R' = C_5H_{10}, 98—101/25; R + R' = C_4H_8O, 95—97/12; $C_6H_5CH_2$, CH_3, 135—138/15; C_6H_5, CH_3, 150—155/25 (выход 65%). Смесь Ia с II (100% избытка) и 1 каплей воды нагревают в запаянной трубке при 100° 1,5 часа, получают III (R = R' = C_2H_5) (IIIa), выход 70%, т. кип. 112—115°/18 *мм*. Аналогично получены другие III (перечислены R, R', выход в %, т. кип. в °C/*мм*): R + R' = C_5H_{10}, 50, 153—155/28; R + R' = C_4H_8O, 56, 151—154/17; $C_6H_5CH_2$, CH_3, 55, 178—181/18; C_6H_5, CH_3, 68, 185—190/16. При взаимодействии с эквивалентным кол-вом HCl в эфирном р-ре III дают HCl-соли: к р-ру 3,68 *г* IIIa по каплям при размешивании прибавляют при 0° титрованный р-р 0,73 *г* HCl в эфире, получают HCl·IIIa (гигроскопичен). При действии на III избытка HCl в водн. р-ре образуются дихлоргидраты $RR'NCH_2$-$CHOHCH_2NHCH_2CH_2Cl \cdot 2HCl$ (IV). Описаны следующие IV (перечислены R, R', т. пл. в°C): C_2H_5, C_2H_5, 178 (из сп.); R + R' = C_5H_{10}, 180 (разл.; из сп.); R + R' = $(-CH_2CH_2)_2O$, —; $C_6H_5CH_2$, CH_3, —; C_6H_5, CH_3,—. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 26194. А. Т.

32403. О взаимодействии органических сернистых соединений с восстановленной контактной массой. Башкиров А. Н., Барабанов Н. Л., Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 6, 854—856

Исследовано взаимодействие (РЖХим, 1956, 3903) CS_2, COS, C_2H_5SH (I), $(C_3H_7)_2S$ (II), $(н\text{-}C_4H_9)_2S$ (III), $(изо\text{-}C_4H_9)_2S$ (IV), тиофена (V), C_6H_5SH (VI) и $(C_6H_5)_2S$ (VII) с восстановленной H_2(500°, 8 час.) железной контактной массой. Восстановленная масса содержала 85—90% металлич. Fe от общего кол-ва Fe. Перечисляются сернистое соединение, т-ра р-ции в °C, продукты р-ции и их приблизительное кол-во в %: CS_2, 200, C 85; COS, 200, CO 75, C 15, I, 250, C_2H_6 63, C_2H_4 25, H_2 10; II, 300, C_3H_6 68, C_3H_8 24, H_2 5; III, 300, C_4H_8 и C_4H_{10} (4 : 3) всего 80, H_2 3; IV, 260, $(CH_3)_2C = CH_2$ 79, *изо*-C_4H_{10} 1, $(CH_3)_2CH(CH_2)_2CH(CH_3)_2$ (повидимому, в результате взаимодействия разветвленных бутильных радикалов) 5; V, 450 (разлагается 90% V), C 65 (от прореагировавшего V), H_2 25, $CH_3CH{=}CHCH_3$ и

C_4H_{10} (5 : 2) всего 28; **VI**, 260, C_6H_6 85, $C_6H_5—C_6H_5$ 10, H_2 4; **VII**, 350, $C_6H_5—C_6H_5$ 85, C_6H_6 10. S органич. соединений полностью фиксируется контактной массой и превращается преимущественно в FeS. Е. К.

32404. Алкилсульфиды и сульфоксиды с четвертичной аммониевой группой — холинергические агенты. Керкнер, Сориа, Каваллито (Quaternary ammonium alkyl sulfide and sulfoxide cholinergic agents. Kirchner Fred K., Soria Albert E., Cavallito Chester J.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 17, 4599—4601 (англ.)

Синтезирован ряд сульфидов и сульфоксидов, содержащих четвертичную аммониевую группу; соединения обладают холинергич. (мускариновой) активностью (ХА). В ряду $RS(CH_2)_3N^+(CH_3)_3$ ХА резко падает с ростом R. Окисление S атома также ослабляет ХА; ХА зависит от длины цепи между атомами S и N, а также от природы заместителей при N в алканпроизводных $CH_3(CH_2)_4\overset{+}{N}\equiv$. К 0,5 моля $(CH_3)_2N(CH_2)_3Cl$ в 150 *мл* *трет*-C_4H_9OH прибавляют 0,5 моля CH_3SNa, кипятят 4 часа, фильтруют и перегоняют, выделяют $CH_3S(CH_2)_3$-$N(CH_3)_2$(**I**), выход 53%, т. кип. 60—62°/15 *мм* (все т. кип. и т. пл. исправлены), n_D^{25} 1,4605. Аналогично получены другие сульфиды (перечисляются сульфид, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, n_D^{25}): $CH_3S(CH_2)_3N(C_2H_5)_2$, 17, 91/19, 1,4608; $C_2H_5S(CH_2)_2N(CH_3)_2$, 35, 66/20, 1,4658; $C_2H_5S(CH_2)_3N(CH_3)_2$, 52, 78—80/15, 1,4620; *н*-C_3H_7S-$(CH_2)_3N(CH_3)_2$, 33, 92—94/17, 1,4629; *изо*-C_3H_7S-$(CH_2)_3N(CH_3)_2$, 52, 81—84/17, —; $C_6H_5CH_2S(CH_2)_3$-$N(CH_3)_2$, 69, 119/2, —; $CH_3S(CH_2)_3NC_4H_8$ (C_4H_8 — пирролидил), 38, 105—106/16, 1,4900; $CH_3S(CH_2)_3NC_5H_{10}$ (C_5H_{10} — пиперидил), 41, 114—116/16, 1,4950. К 0,1 моля **I** и 0,1 моля CH_3COOH в 50 *мл* CH_3CN медленно (охлаждение) прибавляют 0,1 моля 40%-ной CH_3COOOH в 25 *мл* CH_3CN, через 1 час (при 20°) прибавляют 100 *мл* C_6H_6 и 25 *г* KOH, через ~12 час. фильтруют, фильтрат перегоняют, получают $CH_3SO(CH_2)_3N(CH_3)_2$, выход 50%, т. кип. 97—98°/1,8 *мм*, n_D^{25} 1,4810. Хлоргидрат сульфоксида, т. пл. 152—153°. Аналогично синтезируют $C_2H_5SO(CH_2)_2N(CH_3)_2$, выход 45%, т. кип. 98—100°/2,2 *мм*, n_D^{25} 1,4798. К аминосульфиду или аминосульфоксиду в C_6H_6 (~20°) прибавляют 1,5 *экв* CH_3J, C_2H_5J или $C_6H_5CH_2Cl$, через 1 час продукт перекристаллизовывают из *н*-C_3H_7OH или осаждают эфиром. Получены продукты (перечисляются в-во, т. пл. в °С, ХА (мускариновая активность по отношению к изолированному предсердию черепахи, для соли $C_5H_{11}N(CH_3)_3$ 100; см. РЖХимБХ, 1955, 10404): $CH_3S(CH_2)_3N(CH_3)_3J$, 223—225, 285; $C_2H_5S(CH_2)_2$-$N(CH_3)_3J$, 215—216, 16, $CH_3S(CH_2)_3N(CH_3)_2(C_2H_5)J$, 146,5—148,5; $CH_3S(CH_2)_3N(CH_3)(C_2H_5)_2J$, 90—92, —; $CH_3S(CH_2)_3N(CH_3)_2C_6H_5CH_2Cl$, 128—129,5, —; C_2H_5S-$(CH_2)_3N(CH_3)_3J$, 134—136, —; *н*-$C_3H_7S(CH_2)_3N(CH_3)_3J$, 86—88,5, 7,5; *изо*-$C_3H_7S(CH_2)_3N(CH_3)_3J$, 157—158, 10; $C_6H_5CH_2S(CH_2)_3N(CH_3)_3J$, 124—126, —; CH_3S-$(CH_2)_3NC_4H_8(CH_3)J$ (C_4H_8N — пирролидил), 140—143, 2,5; $CH_3S(CH_2)_3NC_5H_{10}\cdot CH_3J$ ($C_5H_{10}N$ — пиперидил), 79—92, 0,4; $CH_3SO(CH_2)_3N(CH_3)_3J$, 191—192; 4; $C_2H_5SO(CH_2)_2N(CH_3)_3J$, 176—182, <2. **I** в *н*-C_3H_7OH кипятят 1 час с 3 *экв* (или более) CH_3J, продукт фильтруют из горячего р-ра, получают $J(CH_3)_2S(CH_2)_3N(CH_3)_3J$, выход >90%, т. пл. 243—246°, относительная фармакологич. активность <2. К 0,63 моля $CH_3S(CH_2)_3OH$ (Kirner, J. Amer Chem. Soc., 1928, **50**, 2446) прибавляют (охлаждение) 0,295 моля PBr_3, смесь нагревают 30 мин. при 100°, выливают на лед, извлекают C_6H_6, перегоняют, получают $CH_3S(CH_2)_3Br$ (**II**), выход 43%, т. кип. 75—77°/18 *мм*, n_D^{25} 1,5204. 0,13 моля **II** и 0,4 моля пиридина кипятят 5 час., получают $CH_3S(CH_2)_3$-C_5H_5NBr (C_5H_5N-пиридиний), выход 31%, т. пл. 97—98°, относительная физиологич. активность 2,5.

Е. К.

32405. Синтезы β-аминосульфонов и α,β-ненасыщенных сульфонов. Часть II. Баласубраманьян, Бальях, Рангараджан (Synthesis of β-aminosulphones und αβ-unsaturated sulphones. Part II. Balasubramanian M., Baliah V., Rangarajan T.), J. Chem. Soc., 1955, Sept., 3296—3298 (англ.)

Окислением $RSCH_2COOH$ (**I**) (R — алкил) в ацетоне $KMnO_4$ (5% избытка) при 20° (смесь обрабатывают SO_2, упаривают, экстрагируют ацетоном) получены к-ты RSO_2CH_2COOH (**II**) (напр. **II**, R = C_3H_7, т. пл. 41°). **II**, R = $C_6H_5CH_2$, получен окислением **I**, R = $C_6H_5CH_2$, в CH_3COOH 30%-ной H_2O_2 и последующей экстракцией C_6H_6. Конденсацией **II** с NH_3 и R′CHO по ранее описанному методу (см. предыдущую часть, РЖХим, 1955, 13964) синтезированы различные RSO_2-$CH_2CHR'NH_2$ (**III**) и $RSO_2CH=CHR'$ (**IV**) (приведены R, R′, хлоргидрат (ХГ) **III**, выход в %, т. пл. в °С, **III** (основание), т. пл. в °С (из водн. сп.), **IV**, выход в %, т. пл. в °С): CH_3, C_6H_5, **IV**, 6, —; CH_3, 3,4-(CH_2O_2)-C_6H_3, ХГ, 11, 248—250 (разл.), **III**, 146—147, **IV**, 10, 129—130° (из CH_3OH); CH_3, 2-Cl C_6H_4, ХГ, 20, 195—197, **III**, 77—79, **IV**, 3, 82—83 (из CH_3OH); 3-$NO_2C_6H_4$, ХГ, 14, 202—203, **IV**, 16, 130—132 (из CH_3OH); C_2H_5, C_6H_5, **IV**, 6, 66—67 (из воды); C_2H_5, 3,4-$CH_2O_2C_6H_3$, ХГ, 20; 206—208 (разл.), **IV**, 5, 80—81 (из воды); C_2H_5, 2-Cl C_6H_4, ХГ, 21, 209—210, **III**, 72—73; C_2H_5, 2-$NO_2C_6H_4$, ХГ, 18, 220—222 (разл.), **IV**, 4, 89—90 (из воды); C_2H_5, 3-$NO_2C_6H_4$, ХГ, 20, 146—148, **III**, 101—102, **IV**, 17, 124—125 (из сп.); C_2H_5, 2-HOC_6H_4, ХГ, 14, 211—213 (разл.); C_3H_7, 2-ClC_6H_4, ХГ, 23, 208—210, **III**, 44—45, **IV**, 6, 76—77 (из CH_3OH); C_3H_7, 3-$NO_2C_6H_7$, ХГ, 30, 144—146; C_4H_9, 3,4-$CH_2O_2C_6H_3$, ХГ, 7, 164—166; C_4H_9, 2-ClC_6H_4, ХГ, 11, 192—194; C_4H_9, 3-$NO_2C_6H_4$, ХГ, 12, 182—184; $C_6H_5CH_2$, C_6H_5, ХГ, 18, 223—224, **III**, 88—89, **IV**, 18, 144—145 (из хлф.); $C_6H_5CH_2$, 3,4-$CH_2O_2C_6H_3$, **IV**, 7, 150—151 (из сп.); $C_6H_5CH_2$, 2-ClC_6H_4, ХГ, 21, 226—228, **III**, 100—102, **IV**, 10, 111—112 (из CH_3OH); $C_6H_5CH_2$, 4-ClC_6H_4, ХГ, 20, 228—230, **III**, 127—128, **IV**, 14, 163—165 (из хлф.); $C_6H_5CH_2$, 3-$NO_2C_6H_4$, ХГ, 22, 277—279 (разл.); **IV**, 20, 184—186 (из сп.); $C_6H_5CH_2$, 2-HOC_6H_4, ХГ, 7, 225—227 (разл.); **III**, 153—154. Смесь 1,38 *г* **II**, R = CH_3, 1,06 *г* C_6H_5CHO и 1,07 *г* бензиламина в 2 *мл* CH_3COOH нагревают 10 мин., извлекают эфиром, вытяжку насыщают HCl (газом), выпадает ХГ 2-бензиламино-2-фенилэтилметилсульфона (**V**) (гидрат), т. пл. 179—181° (из сп.-эф.); из фильтрата получено 0,6 *г* метил-ω-стирилсульфона, т. пл. 79—80° (из воды). Конденсацией 2,14 *г* **II**, R = $C_6H_5CH_2$, 1,06 *г* C_6H_5CHO и 1,07 *г* бензиламина в 2 *мл* CH_3COOH аналогично **V** (осаждение эфиром) получают 0,6 *г* бензил-ω-стирилсульфона. Из фильтрата выделено 0,35 *г* ХГ бензил-2-бензиламино-2-фенилэтилсульфона, т. пл. 187—189° (из сп.-эф.); основание, т. пл. 108—109° (из сп.-воды). Конденсацией **II** с салициловым альдегидом получены различные 3-алкилсульфонилкумарины (приведен алкил, выход в %, т. пл. в °С (из CH_3OH): CH_3, 6, 184—185; C_2H_5, 14, 163—164; C_3H_7, 12, 140—141; C_4H_9, 12, 122—123; $C_6H_5CH_2$, 20, 161—162.

Е. Ц.

32406. К изучению диалкиламинометиловых эфиров и тиоэфиров. Шамбон, Жирарде, Бушерль (Contribution à l'étude des éthers et thioéthers dialcoylamino méthyliques. Chambon Marc, Girardet Louis, Boucherle André), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 9, 1060—1065 (франц.)

Конденсацией вторичных аминов с CH_2O или меркаптанами, а также путем взаимодействия хлорметилалкиловых эфиров со вторичными аминами получены диалкиламинометилалкиловые эфиры и диалкиламинометилалкилсульфиды общей ф-лы $RXCH_2NR'_2$, где X = O или S, и изучены их хим. свойства. Указанные в-ва претерпевают самопроизвольное разложение, скорость которого устанавливалась по кол-ву образующегося при распаде CH_2O. В-ва, по их возрастающей устойчивости, могут быть расположены в следующий ряд: $C_2H_5OCH_2CH_2OCH_2N(CH_3)_2$ (I), $C_2H_5OCH_2CH_2OCH_2N(C_2H_5)_2$ (II), $C_4H_9OCH_2N(C_2H_5)_2$ (III), $C_6H_5OCH_2CH_2OCH_2N(C_2H_5)_2$ (IV), $C_6H_5OCH_2CH_2SCH_2N(C_2H_5)_2$ (V), $C_2H_5OCH_2CH_2SCH_2N(C_2H_5)_2$ (VI), $C_2H_5OCH_2CH_2OCH_2N(C_4H_9)_2$ (VII), $C_6H_5SCH_2CH_2SCH_2N(C_4H_9)_2$ (VIII). Удлинение углеродной цепи в радикалах R' повышает стабильность; так же влияет замена эфирного O-атома на атом серы. Иодметилаты указанных в-в значительно более устойчивы, так же как и количественно образующиеся при обработке аминоэфиров иодом в эфирном р-ре дииодиды; из последних в-ва могут быть регенерированы с хорошими выходами при обработке водн. р-ром Na_2SO_3 и NaOH или суспензией Na в эфире. Из продуктов разложения IV при хранении в эксикаторе над H_2SO_4 (48 час.) выделены $(C_2H_5)_2NH$ (IX) и $C_6H_5OCH_2CH_2OH$. С целью проверки предположения, не обладают ли указанные эфиры на самом деле строением $RCHOHNR'_2$ или не находятся ли они в равновесии с формами $RO\text{-}[CH_2 = NCR'_2]^+$, проведены р-ции для обнаружения OH-группы (с $C_6H_5N{=}C{=}O$ и HOCN), двойной связи (со спирт. р-ром Br_2), давшие отрицательный результат (в некоторых случаях обнаружено замещение H на Br), и р-ция Чугаева — Церевитинова с C_2H_5MgBr, показавшая наличие одного подвижного H-атома. По мнению авторов подвижным является H в группировке атомов — O—CH_2— N<, так как из III образуется столько же C_2H_6, как из остальных эфиров, а $C_2H_5OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ и $(C_2H_5O)_2CH_2$ в р-цию с C_2H_5MgBr не вступают. Иодметилаты I и II в отличие от оснований не реагируют с реактивом Гриньяра. По известному способу (Swallen, J. Amer. Chem. Soc., 1930, **52**, 651) путем взаимодействия $ClCH_2CH_2OC_2H_5$ (Palomaa M., Kenetti A., Ber., 1930, **64**, 797) с KSH в течение 24 час. при 65° получают $C_2H_5OCH_2CH_2SH$, выход 46%. Аналогично из $C_6H_5OCH_2CH_2Br$ и KSH в р-ре CH_3OH получают $C_6H_5OCH_2CH_2SH$, выход 48%, т. кип. 78°/11 *мм*. Размешивают 0,15 моля C_6H_5SNa с 0,15 моля $ClCH_2CH_2SH$ (Benett G. M., . Chem. Soc., 1922, **121**, 2145), извлекают эфиром и получают $C_6H_5SCH_2CH_2SH$, выход 27%, т. кип. 60—61°/10 *мм*. К р-ру 6 *г* параформа в 30 *г* 33%-ного водн. р-ра $(CH_3)_2NH$ добавляют 50 *мл* эфира, эфирный р-р 18 *г* $C_2H_5OCH_2CH_2OH$ и K_2CO_3, размешивают 1 час, оставляют на 12 час., извлекают эфиром и получают I, выход 38%, т. кип. 34—44°/16 *мм*. Аналогично получают (приведены в-во и выход в %): II, 68; VII, 70; IV, 62, т. кип. 132°/15 *мм*; V 95; VI 85; VIII 55. К 10 *г* IX и 15 *г* KOH при охлаждении льдом добавляют по каплям 17 *г* $CH_2ClOC_4H_9$ (X), кипятят 30 мин., извлекают эфиром и получают III, выход 66%, т. кип. 80°/16 *мм*. Тем же путем из дибутиламина (XI) и X получают $(C_4H_9)_2NCH_2OC_4H_9$, выход 57%, т. кип. 109—110°/16 *мм*, а из XI и $C_2H_5OCH_2CH_2OCH_2Cl$ с выходом 29% — VII, идентичный с полученным по вышеуказанному способу. И. Д.

32407. Синтез гипотаурина. Каваллини, Де-Марко, Мондови, Стирпе (Sintesi dell' ipotaurina. Cavallini Doriano, De Marco Carlo, Mondovi Bruno, Stirpe Fiorenzo), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. Sci. fis., mat. e natur., 1955, **18**, № 5, 552—555 (итал.)

Описан улучшенный метод синтеза гипотаурина $NH_2CH_2CH_2SO_2H$ (I). К 0,01 моля дихлоргидрата цистамина (или хлоргидрата цистеинамина (II)) в 10 *мл* воды + 30 *мг* NaJ прибавляют по каплям 0,02 моля 30%-ной H_2O_2 (в случае II, 3, 5 *мл*), на следующий день подщелачивают полученный р-р дисульфоксида цистамина до pH 10—12 посредством 2 н. NaOH, через 1 час нейтрализуют 50%-ной H_2SO_4, подкисляют до 1 н. по H_2SO_4 посредством 5 н. H_2SO_4 и фильтруют р-р через колонку (2,5 × 40 *см*) с ионообменником дауекс-50 (80—100 меш, промыт предварительно 1 *л* 2 н. NaOH, водой до нейтр. р-ции, 1 *л* 5 н. HCl и водой до нейтр. р-ции), промывают 50 *мл* 1 н. H_2SO_4, водой до нейтр. р-ции и затем вымывают I при помощи 1 н. NH_4OH. Для отделения следов цистамина р-р фильтруют через амберлит IRC-50, вымывают водой, водн. р-р упаривают в вакууме, получают I, т. пл. 175—177°, pK_1 2,16; pK_2 9,56. Л. Я.

32408. О получении таурина. Румпф (Note sur la préparation de la taurine. Rumpf Paul), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 7—8, 945—946 (франц.)

Описан синтез таурина $NH_2CH_2CH_2SO_3H$ (I) по схеме: $NH_2CH_2CH_2OH \cdot H_2SO_4$ (II) → $NH_2CH_2CH_2OSO_3H$ (III) → I. Р-р 1 моля $NH_2CH_2CH_2OH$ в 60 *мл* воды точно нейтрализуют 30%-ной H_2SO_4 и нагревают при перемешивании и т-ре не > 150°; дегидратацию завершают нагреванием при 125° до постоянного веса (~12 час.), растирая затвердевший продукт р-ции; для полного и быстрого обезвоживания рекомендуется ИК-облучение. Полученный III вносят в р-р 138 *г* Na_2SO_3 в 500 *мл* воды, оставляют на 12 час. при ~20° (перемешивание), кипятят 20 час., прибавляют р-р 125 *г* $CaCl_2$ в 125 *мл* воды, нагревают 2 часа при 80°, охлаждают, фильтруют, р-р сгущают в несколько приемов, каждый раз отделяя от горячего р-ра NaCl, и по охлаждении — I, выход 50%, т. пл. 328° (из воды). А. Т.

32409. Контактно-каталитические превращения тетрагидросильвана в циклопентадиен. Шуйкин Н. И., Тулупов В. А., Бельский И. Р., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 8, 1623—1629

При выяснении возможности непосредственного превращения тетрагидросильвана (I) в циклопентадиен (II) на смешанных окисных катализаторах (TiO_2 + Al_2O_3, TiO_2 + ThO_2, MnO + Al_2O_3) при 550—600° и давл. 20—50 *мм* установлено, что в результате параллельно протекающих р-ций, наряду с II получается пиперилен (III) с выходом до 60%. Наибольший выход II (20%) получен на титано-глиноземном катализаторе, содержащем 5 мол.% Al_2O_3. Показано, что увеличение содержания Al_2O_3 в катализаторе усиливает его крекирующее действие, не уменьшая способности переводить I в II. Однако MnO + Al_2O_3 обнаруживает слабые крекирующие свойства, несмотря на большое содержание Al_2O_3. На силикате цинка I не претерпевает почти никаких изменений. В условиях р-ции возможно также превращение III в II. Сравнительные опыты превращений I и III в одинаковых условиях показали, что II образуется из I в больших кол-вах, чем из III. Основными направлениями дальнейших превращений является гидрирование для III и ди- и полимеризация для II. Л. Б.

32410. Реакция циклопентадиена с гептеном-1 и с бутенами. Платэ А. Ф., Сафонова И. Л., Докл. АН СССР, 1955, **105**, № 5, 989—992

При взаимодействии циклопентадиена (I) с эквимолекулярным кол-вом *н*-гептена-1 (II) (нагревание 220—230°, 13 час.) образуется 5-*н*-амилбицикло-(1,2,2)-гептен-2 (III), выход 17,7%, т. кип. 94,5°/16 *мм*, n_D^{20} 1,4652, d_4^{20} 0,8620. Аналогичной конденсацией I с

бутеном (**IV**) (нагревание 220—230°, 7 час.), содержащим наряду с бутеном-1 (**V**) примесь бутена-2 (**VI**), а также конденсацией с технич. **IV**, содержащим 92% **VI**, 6% **V** и 1,5% бутадиена, получены: 5-этилбицикло-(1,2,2)-гептен-2 (**VII**), выходы 8,4 и 5,1% соответственно, т. кип. 80,5—81,0°/105 *мм*, n_D^{20} 1,4630, d_4^{20} 0,8699, и 5,6-диметилбицикло-(1,2,2)-гептен-5 (**VIII**), выходы 0,6 и 1,4%, т. кип. 70,1 — 72,5°/104 *мм*, n_D^{20} 1,4578, d_4^{20} 0,8541. Гидрирование **III** над скелетным Ni в абс. спирте при ~20° и атмосферном давлении дает 2-амилбицикло-(1, 2, 2)-гептан (**IX**), т. кип. 214,3°/760 *мм*, n_D^{20} 1,4612, d_4^{20} 0,8538; сходным образом из **VII** получают 2-этилбицикло-(1, 2, 2)-гептан (**X**), т. кип. 157,2 — 157,7°/760 *мм*, n_D^{20} 1,4589, d_4^{20} 0,8599. Спектры комб. расс. **III**, **VII**, **IX** и **X** не позволяют судить об их конфигурации. Выходы **III**, **VII** и **VIII** приведены, считая на взятые в р-цию кол-ва **II** и **IV**.
А. Х.

32411. Фотоокисление пятичленных циклических диенов. Полиарилциклопентадиены. Особая реакция фотолиза. Дюфресс, Этьенн, Обри (Photooxydation des cycles diéniques pentagonaux. Cas des polyarylcyclopentadiènes. Une réaction singulière de photolyse. Dufraisse Charles, Etienne André, Aubry Jean), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 19, 1170—1174 (франц.)

Образующиеся при фотоокислении пентафенилциклопентадиенолов (**I**, **II**, **III**) соответствующие перекиси (**Ia**, **IIa**, **IIIa**) резко отличаются по хим. свойствам

I—IV; Ia—IVa

I, **Ia** $Ar = Ar^1 = Ar^2 = Ar^3 = Ar^4 = C_6H_5$, $R = OH$;
II, **IIa** $Ar = C_6H_4N(CH_3)_2$, $Ar^1 = Ar^2 = Ar^3 = Ar^4 = C_6H_5$, $R = OH$;
III, **IIIa** $Ar = Ar^1 = Ar^3 = Ar^4 = C_6H_5$, $Ar^2 = C_6H_4N(CH_3)_2$, $R = OH$;
IV, **IVa** $Ar = Ar^1 = Ar^2 = Ar^3 = Ar^4 = C_6H_5$, $R = H$

от получаемой в аналогичных условиях из пентафенилциклопентадиена (**IV**) перекиси (**IVa**). С KJ в CH_3COOH **IVa** дает нормальную перекисную р-цию, а **Ia**, **IIa** и **IIIa** практически не окисляют KJ, так как они быстро (особенно при нагревании) и количественно расщепляются под действием CH_3COOH на соответствующие алкилфураны и бензойные к-ты. Термич. разложение **Ia**, **IIa**, и **IIIa** дает к-ты главным образом в ангидридной форме и лишь частично в свободном виде. При фотоокислении метилового эфира **I**(**V**) образуется не перекись ожидаемого строения, а перекись **IVa**, которая соответствует углеводороду **IV**. При облучении в отсутствие O_2 **V** быстро и количественно переходит в **IV**, с одновременным отщеплением CH_2O. Приводятся т.пл. соединений: **I**, 177—178°; **Ia**, 190—191°; **II**, 248—249°; **IIa**, 251—252°; **III**, 205—206°, **IIIa**, 198—199°; **IVa**, 162—163°; **V**, 198—199°.
Б. М.

32412. Замечание к краткому сообщению X. Хольста и Ф. Штольпа «Об аддукте из гексахлорциклопентадиена и малеинового ангидрида». Римшнейдер (Bemerkung zur Notiz von H. Holstund und V. Stolp «Über das Addukt aus Hexachlorcyclopentadien und Maleinsäureanhydrid». Rimschneider Randolph), Z. Naturforsch., 1955, **10b**, № 11, 662 (нем.)

При окислении Cr_2O_3 и $K_2Cr_2O_7$ 4,7-эндодихлорметилен-(**I**) (т. пл. 155°) и 4,7-эндодифторметилен-4,5,6,7-тетрахлор-4,7,8,9-тетрагидроиндена, т. пл. 37°, 1,2,3,4,7,7-гексахлор- и, соответственно, 1,2,3,4-тетрахлор-7,7-дифторбицикло-(1,2,2)-гептен-2-дикарбоновые-5,6 к-ты не получены, чем доказана невоспроизводимость окисления **I**, описанного ранее (ср. Z. Naturforsch., 1952, **7b**, 635).
А. Х.

32413. Конденсация диеновых соединений с метилакрилатом. Синтез гидроароматических спиртов и углеводородов. Сопов Н. П., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 11, 2082—2090

Конденсацией метилакрилата (**I**) с бутадиеном-1,3 (**II**), пипериленом (**III**), изопреном (**IV**), дипропенилом (**V**), 2,3-диметилбутадиеном-1,3 (**VI**), циклопентадиеном (**VII**), циклогексадиеном (**VIII**) и хлоропреном (**IX**) в р-ре толуола в запаянной трубке при 140—150° в течение 12 час. синтезированы соответствующие замещ. в цикле метиловые эфиры циклогексен-5-карбоновых-2 к-т (**X**) приведены: кол-во диена, кол-во **I**, *мл* толуола, **X** (положение заместителей R), выход в %, т. кип. в °С /20 *мм*, d_4^{20}, n_D^{20}: 10,8 *мл* **II**, 17,2 *мл*, 20, R = H, 64, 78,5—79,5 1,0130, 1,4621; 27,2 *г* **III** (90%-ный), 17,2 *г*, 30, R = 1-CH_3, 80, 85—86, 0,9857, 1,4602; 13,6 *г* **IV**, 17,2 *г*, 20, R = 5-CH_3, 84, 93 — 93,5, 0,9906, 1,4636; 32,8 *г* **V**, 17,2 *г*, 30, R=1-CH_3, R'_2 = 4-CH_3, 54, 96 — 97, 0,9776, 1,4628; 12.3 *г* **VI**, 12.9 *г*, 15, R_1=5-CH_3, R_2 = 6-CH_3, 39, 105,5—106,5, 0,9669, 1,4722; 6,6 *г* **VII**, 8,6 *г*, 10, R_1, R_2 = 1,4 > CH_2, 78, 85—85,5, 1,0240, 1,4745; 16 *г* **VIII**, 17,2 *г*, 20, R_1, R_2 = 1,4-$(CH_2)_2$ —, 32, 106—106,5, 1,0600, 1,4870; 17,8 *г* **IX**, 17,2 *г*, 30 (отгоняют с паром $CH_3C_6H_5$ и **X**, R = 5-Cl, сушат $CaCl_2$ и перегоняют), 40, 115 — 116, 1,1650, 1,4898. К р-ру CH_3MgJ (из 0,25 *г-атома* Mg и 0,28 моля CH_3J) в 100 *мл* абс. эфира добавляют р-р 0,1 моля **X** в 50 *мл* эфира, через 1 час нагревают 2 часа, через сутки перегонкой выделяют замещ. 2-(циклогексен-5-ил-2)-пропанол-2 (**XI**), выходы 50—65%, синтезированы (приведены **XI** с положением заместителей R, т. кип. в °С/20 *мм*, d_4^{20}, n_D^{20}): R = H, 95—96, 0,9489, 1,4826; R = 1-CH_3, 102—103, 0,9405, 1,4827; R = 5-CH_3, 110—111, 0,9344, 1,4822; R_1 = 1-CH_3, R_2 = 4-CH_3, 112—113, 0,9364, 1,4840; R_1 = 5-CH_3, R_2 = 6-CH_3, 120—121, 0,9380, 1,4881; R_1, R_2 = 1,4 > CH_2, 92 — 93, 0,9824, 1,4897; R_1, R_2 =1,4—$(CH_2)_2$ —, 113--114, 1,0020, 1,5050. **XI** нагревают с 1,5 моля $(CH_3CO)_2O$ в запаянной трубке при 200° 6 час., получают соответствующие 2-изопропилиденциклогексены-5 (**XII**), выходы 50—60% (приведены: **XII**, с положением заместителей R, т. кип. в °С/760 *мм*, d_4^{20}, n_D^{20}): R = H, 155—158, 0,8523, 1,4805; R = 1-CH_3, 171—172, 0,8564, 1,4792; R = 5-CH_3, 176—178, 0,8493, 1,4830; R_1 = 1-CH_3, R_2 = 4-CH_3, 92—94/50 *мм*, 0,8575, 1,4800; R_1 = 5-CH_3, R_2 = 6-CH_3, 160—162, 0,8793, 1,4875; R_1, R_2 = 1,4 > CH_2, 71—73, 0,9179, 1.4970; R_1, R_2 = 1,4 — $(CH_2)_2$ — в этих условиях отщепляет $CH_2{=}CH_2$ и образует кумол (**XIII**), выход 50%. Строение **X**, **XI** и **XII** доказано окислением и дегидрогенизацией **XII**. 2,4 *г* **XII** (R = H) встряхивают 6 час. с 5%-ным р-ром $KMnO_4$ (12,3 *г* $KMnO_4$) в присутствии $MgSO_4$, циклогексен-5-он-2 отгоняют с паром и сушат $CaCl_2$, n_D^{20} 1,4768; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 202—203°, из водн. р-ра выделяют в виде ДНФГ ацетон (**XIV**) и янтарную к-ту; **XIV** идентифицирован также при окислении **XII** (R = 5-CH_3). При дегидрогенизации над Pt/C при 325—350° по Зелинскому из **XII** получены замещ. изопропилбензолы (**XV**): из **XII** (R = H) — **XIII**; из **XII** (R = 1-CH_3) — *о*-цимол (при окислении HNO_3 дает фталевую к-ту); из **XII** (R = 5-CH_3) — *n*-цимол (при окислении дает терефталевую к-ту); из **XII** (R_1 = 1-CH_3, R_2 = 4-CH_3) — **XV**, т. кип. 85—86,5°/20 *мм*, d_4^{20} 0,8669, n_D^{20} 1,4944.
А. Х.

32414. Гидрирование ароматического ядра со скелетным Cu-катализатором. Цуцуми, Тарада

(Raney 銅觸媒による芳香核の水素添加．堤繁，寺田博次），工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 3, 208—210 (япон.)

Бензол гидрируют H_2 в стальном автоклаве (начальное давл. 50 *ат*, 180°, 3 часа) в присутствии обычного скелетного Ni (НК) или различных смесей скелетного Cu-катализатора (МК) (Cu 41, 45, Al 58, 21, Ni 0,34%) и НК; выход циклогексана достигает 100% при использовании смеси 3—4 ч. МК и 1 ч. НК. С МК максим. выход ~ 30%. Толуол также гидрируется с катализатором из 50% Cu и 50% Al (50—100 *ат*, 250—400°, 3 часа). Выход метилоциклогексана увеличивается с повышением т-ры и начального давления H_2; при 100 *ат* и 400° выход ~100%. Скорость гидрирования C_6H_6 и $C_6H_5CH_3$ отвечает ур-нию первого порядка и зависит от начального давления H_2.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 17, 11574. K. J.

32415. О связи реакции Толленса и реакции формальдегида с олефинами. Взаимодействие формальдегида с пропионовым альдегидом и циклогексаноном. Ольсен (Über eine Beziehung zwischen der Tollens'schen und der Formaldehyd-Olefin-Reaktion. Die Umsetzung von Formaldehyd mit Propionaldehyd und Cyclohexanon. Olsen Sigurd), Acta chem. scand., 1953, **7**, № 10, 1364—1369 (нем.)

Предыдущие исследования указывали на возможность р-ции карбонильных соединений с формальдегидом (I) в кислой среде, ведущей к образованию гликолей (Z. Naturforsch., 1946, **1**, 676). Это подтвердилось на примере циклогексанона (II) или циклогексенилацетата, которые с I в лед. CH_3COOH в присутствии конц. H_2SO_4 дали: *бис*-метиленовый эфир диметилолциклогексанонгидрата, имеющий, вероятно, строение (III) или (IIIa), монометиленовый эфир 2,2-диметилолциклогексанона (IV) и *бис*-метиленовый эфир 2,2,6,6,-тетраметилолциклогексанона (V). Автор предлагает механизм р-ции, основанный на представлении, что I в гидратной форме присоединяется к енолам аналогично присоединению к олефинам при р-ции Толленса, с последовательным образованием моно-, ди-, три- и, наконец, тетраметилольного производного циклогексанона 2,2,6,6-тетраметилолциклогексанона (VI). В присутствии большого избытка I (~1 : 10) р-ция с II идет до образования V, CO-группа в этих условиях не восстанавливается и 2,2,6,6-тетраметилолциклогексанол не образуется. При нагревании с минер. к-тами V отщепляет I в кол-ве значительно большем, чем рассчитано для гидролиза V до VI; в тех же условиях VI также отщепляет формальдегид. Из пропионового альдегида (VII) и I в кислой среде образуются 5-метил-5-ацетоксиметил-1,3-диоксан (VIII) и триацетат пентаглицерина $CH_3C(CH_2OOCCH_3)_3$ (IX). Альдегидная CO-группа в кислой среде восстанавливается до спиртовой группы после замещения соседних с CO-группой атомов водорода. Автор объясняет получение в прежних опытах IX из I и этилена в кислой среде р-цией промежуточно образующегося VII с I по той же схеме, что и для II. К 121 *г* параформальдегида (X), 100 *г* лед. CH_3COOH и 5 *мл* конц. H_2SO_4 при перемешивании порциями добавили р-р 100 *г* II в 100 *мл* лед. CH_3COOH и, когда т-ра достигла 72°, смесь охладили, растворили в эфире, насытили содой и сушили. Оставшееся после отгонки эфира масло после перегонки (т. кип. 132—134°/12 *мм*) частично закристаллизовалось. Выход отфильтрованных кристаллов (III или IIIa) 16 *г*, т. пл. 87—89° (из сп.). Из фильтрата на холоду выкристаллизовался IV, т. пл. 39—40° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 198—200° (из CH_3OH); семикарбазон, т. пл. 235—237,5° (из CH_3OH). К р-ру 40,8 *г* X в 0,5 *мл* конц. H_2SO_4 и 270 *мл* лед. CH_3COOH постепенно добавили 136 *г* циклогексенилацетата, продукт р-ции обработали как выше и получили 9 *г* масла, т. кип. 132°/12 *мм*, из которого получен III (или IIIa). Смесь 30 *г* X, 40 *мл* лед. CH_3COOH, 1 *мл* конц. H_2SO_4 и 10 *мл* II кипятили несколько минут, по охлаждении выпал V, выход 8 *г*, т. пл. 151° (из сп.). Многократное упаривание смеси V с избытком $(CH_3CO)_2O$ в присутствии нескольких капель H_2SO_4 дало тетраацетат VI, т. пл. 140° (из ацетона). К р-ру 104 *г* X в 350 *г* лед. CH_3COOH и 10 *мл* конц. H_2SO_4 добавили при 80° 40 *г* VIII и кипятили до установления постоянной т-ры 111°. Продукт р-ции извлекли эфиром и перегонкой выделили две фракции: первая (57,8 *г*) с т. кип. 93°/9 *мм*, n_D^{22} 1,4439 и d_4^{20} 1,0002 представляет собой VIII; вторая фракция (4 *г*) с т. кип. 148—159°/9 *мм* — загрязненный IX. Л. Б.

32416. Получение триметилциклогексенона из форона. Сабо, Алконьи (Die Darstellung des Trimethylcyclohexenons aus Phoron. Szabó D., Alkonyi I), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, **7**, № 1-2, 57—63 (нем.)

Установлено, что при действии на форон (I) (56 *г*) 87%-ной H_3PO_4 (70 *мл*, ~20°, 2—3 дня) образуется 2,6-диметилгептен-2-он-4-ол-6 (II), выход 51 *г*, т. кип. 53—60°/3 *мм*; семикарбазон, т. пл. 216—220° (из CH_3OH). Строение II подтверждается дегидратацией в присутствии J_2 до I и образованием 2,6-диметилгептен-2-диола-4,6 (т. пл. 83°) при восстановлении по Меервейну — Пондорфу. Действие H_3PO_4 на I при высокой т-ре приводит к образованию ацетона. При действии на I конц. HCl образуется II с незначительным выходом, тогда как CH_3COOH и другие органич. к-ты на I не действуют. Нагревание II 5 час. при 280° приводит к образованию ацетона, 1,1,3-триметилциклогексен-3-она-5 (изофорона) и окиси мезитила (III). Последняя получается также при нагревании I (280—300°, ~760 *мм*), выход 33%, т. кип. 208—223°; семикарбазон, т. пл. 167—172° (из CH_3OH), проведение процесса под давлением снижает выход III до 20%. Строение III доказано восстановлением по Кижнеру и последующим окислением образовавшегося углеводорода действием $KMnO_4$ до изогероновой к-ты; семикарбазон, т. пл. 193° (из CH_3OH), идентифицированной также встречным синтезом из III, полученного другим путем (Bredt, Rübel, Liebigs Ann. Chem., 1898, **299**, 189). В. З.

32417. Приготовление циклооктанона. Блик, Асуара, Доренбос, Хотеллинг (Preparation of cycloöctanone. Blicke F. F., Azuara J., Doorenbos N. J., Hotelling E. B.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 21, 5418—5419 (англ.)

Циклооктанон (I) синтезирован двумя путями, исходя из азелаиновой к-ты (II) и из циклогептанона (III). Этерификацией II (752,8 *г* II, 3,2 *л* CH_3OH, 128 *г* конц. H_2SO_4, 48 час. кипения) получен диметиловый эфир II, выход 80%, т. кип. 145—153°/12 *мм*. В атмосфере N_2 к суспензии 2,5 моля NaH и 60 *г* стеклянных бусинок в 2,5 *л* сухого ксилола добавили 2 *мл* абс. CH_3OH и при кипячении прибавили р-р 1 моля диметилового эфира II в 1,8 *л* ксилола (9 капель в 1 мин.). Смесь кипятили еще 1 час, по охлаждении добавили 2,5 моля CH_3COOH так медленно, чтобы смесь не нагревалась, а еще через 1 час — 142 *мл* воды. Фракционированием отфильтрованного от CH_3COONa ксилольного р-ра выделен метиловый эфир 2-циклооктанонкарбоновой к-ты (IV), выход 47,5%, т. кип. 129—135°/17 *мм*. Смесь 0,95 моля IV и 3 молей NaOH в 2,28 *л* воды перемешивали при ~20° до прозрачности. Через 2 часа к р-ру

добавляли 4 моля конц. HCl и нагревали на водяной бане 3 часа. I извлекали эфиром и от низших кетонов бисульфитным р-ром, выход 61%, т. кип. 118—120°/64 *мм*, т. пл. 38—39°. Кроме того, получено 13 *г* кетона, т. кип. 115—118°/64 *мм*, т. пл. 23°. Прибавление по каплям 115 *мл* конц. H_2SO_4 в 460 *мл* воды к 2 молям III и 2 моля NaCN при 0—5° дало циангидрин III, эфирный р-р которого был прибавлен к 100 *г* $LiAlH_4$ в 1 *л* эфира. Смесь кипятили 36 час., добавили 120 *мл* воды и выделили 1-(аминометил)-циклогептанол-(V), выход 44% (считая на III), т. кип. 125—129°/17 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 217—218° (из изопропилового спирта-эф.). К р-ру 24 *г* V в 400 *мл* 10%-ной HCl при 0—5° добавили р-р 69 *г* $NaNO_2$ в 300 *мл* воды, перемешивали 2 часа и затем нагревали на водяной бане 1 час., выход I 26,4% (от III), т. кип. 85—87°/17 *мм*, т. пл. 32—34°. Из вышекипящей фракции выделено 5 *г* 1-(оксиметил)-циклогептанола, т. кип. 142—147°/22 *мм*, т. пл. 50—51° (из гептана). Л. Н.

32418. Циклические полиолефины. XXXIII. Соединения, получаемые из циклооктатетраенилметилового спирта. Изомеризация циклооктатетраенилацетонитрила. К о п, П а й к, Р у д ж е н (Cyclic polyolefins. XXXIII. Compounds derived from cyclooctatetraenylmethyl alcohol. Isomerization of cyclooctatetraenylacetonitrile. C o p e A r t h u r C., P i k e R o n a l d M., R u g e n D o n a l d F.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 19, 4945—4947 (англ.)

В продолжение прошлой работы (РЖХим, 1955, 3703) из циклооктатетраенилметилового спирта действием PBr_3 в присутствии пиридина (гексан, атмосфера N_2, 0°, затем ~20° 6 час.) получен циклооктатетраенилметилбромид (I), выход 65%, т. кип. 78°/1,6 *мм*, n_D^{25} 1,5893; d_4^{25} 1,3634. При действии на I диметиламина в C_6H_6 образовался N,N-диметилциклооктатетраенилметиламин (II) (выделен через хлоргидрат), выход 43%, т. кип. 35°/0,1 *мм*, n_D^{25} 1,5222, d_4^{25} 0,9169; пикрат, т. пл. 145,7—146,2°; хлоргидрат, т. пл. 209—209,5° (разл.; из CH_3OH-эф.). При кипячении (6 час.) смеси 6,76 *г* I, 5,42 *г* KCN, 1,5 *г* KJ, 20 *мл* воды и 50 *мл* тетрагидрофурана образовался циклооктатетраенилацетонитрил (III) (выделен разгонкой, очищен кипячением в спирте с порошком $AgNO_3$, обратным выделением из комплекса действием NH_4OH и хроматографией на силикагеле, р-ритель 10%-ный р-р эфира в пентане), выход 44%, т. кип. 79°/0,1 *мм*, n_D^{25} 1,5442, d_4^{25} 1,0167. Строение I, II и III подтверждено ИК-спектрами. При обработке III водн. NaOH при ~20° проходит частичная изомеризация с образованием нитрила с двойной связью, сопряженной с нитрильной группой. Изомерный III нитрил образуется с выходом 87% при кипячении (70 час.) III с триэтиламином в атмосфере N_2, т. кип. 79°/0,3 *мм*, n_D^{25} 1,6255, d_4^{25} 1,0226. Изомерному нитрилу придана структура (**IVa**) или (**IVб**). Чтобы найти условия гидролиза III до к-ты β-циклооктатетраенилэтилцианид обработан 10%-ной H_2O_2 в водн. ацетона в присутствии 10%-ного Na_2CO_3 (~20°, 4 дня) и получен β-циклооктатетраенилпропамид, выход 36%, т. пл. 61,8—63° (из бзл.-пентана), гидролиз которого (HCl, $NaNO_2$ вода-диоксан, ~20°, 10 час.) дал β-циклооктатетраенилпропионовую к-ту с выходом 35%. В аналогичных условиях (~20°, 3 дня) из III получен циклооктатетраенилацетамид (V), выход 74%, т. пл. 138,4—139° (из бзл.-петр. эф., после возгонки при 120—140°/0,03 *мм*); попытка гидролиза V в вышеописанных условиях привела к вязкой жидкости, из которой не удалось выделить к-ту, из IVa и б аналогично III получен циклооктатриен-2,4,6(или 2,4,7)-илиденацетамид (VI), выход 32%, т. пл. 99—100° (из бзл.-петр. эф.). Физиологич. испытания хлоргидратов II N,N-диметил-β-циклооктатетраенил-*н*-бутиламина (см. ссылку выше) и δ-циклооктатетраенил-*н*-бутиламина (РЖХим, 1955, 3704) обнаружили слабую сосудосуживающую активность (1/1000 активность эпинефрина), хлоргидраты N,N-диметилбензиламина и N,N-диметил-β-фенил-этиламина обнаружили бо́льшую активность, чем соответствующие производные циклооктатетраена. Приведены ИК-спектры III, IV и VI. Сообщение XXXII см. РЖХим, 1956, 22383. Л. Я.

32419. О внутримолекулярных перегруппировках в ряду бицикло-[1,2,2]-гептана. Сообщение V. Гидратация 2-метилбицикло-[1,2,2]-гептена-5. Б е к м а н, Ш а б е р (Über innermolekulare Umlagerungen in der Bicyclo-[1.2.2]-heptan-Reihe, V. Mitteilung. Die Hydratisierung des 2-Methyl-bicyclo-[1.2.2]-heptens-(5). B e k m a n n S i e g f r i e d, S c h a b e r R o l a n d), Chem. Ber., 1955, **88**, № 11, 1703—1706 (нем.)

Показано, что гидратация 2-метилбицикло-[1,2,2]-гептена-5 (I) при нагревании с HCOOH протекает с вагнеровской перегруппировкой и приводит к смеси формиатов спиртов (II) ряда бицикло-[1,2,2]-гептана, из которой после омыления выделены в виде кислых фталатов 2-метилбицикло-[1,2,2]-гептанол-5(или 6) (III) (главный продукт р-ции), 1-метилбицикло-[1,2,2]-гептанол-2 (IV) и 7-метилбицикло-[1,2,2]-гептанол-2 (V). Строение II доказано окислением HNO_3 до 1-метилциклопентан-дикарбоновой -2,4 к-ты (VI), идентичной образцу, полученному при окислении I. Образование IV и V, по мнению авторов, происходит путем присоединения протона к I с последующим 2,6-перемещением +-заряда в катионах (VII) или (VIII) и вагнеровской перегруппировкой (ср. сообщение IV, РЖХим, 1955, 3816). Образование III происходит либо прямой гидратацией, либо, что вполне вероятно, «скрыто» вагнеровской перегруппировкой. Р-р 112 *г* 2-бромметилбицикло-[1,2,2]-гептена-5 (Alder K., Windemuth E., Chem. Ber., 1938, **71**, 1949) в 300 *мл* 80%-ного C_2H_5OH нагревают с 100 *г* Zn-пыли на водяной бане 3 суток, I отгоняют с паром и извлекают эфиром, выход 65%, т. кип. 115—116°; аддукт I с фенилазидом, т. пл. 135° (из этилацетата); нитрозохлорид I, т. пл. 167° (из этилацетата). Р-р 34 *г* I в 70 *г* 99%-ной HCOOH нагревают 2 часа на водяной бане, выливают в воду, II извлекают эфиром и омыляют спирт. KOH, образовавшиеся спирты перегоняют и нагревают с фталевым ангидридом в пиридине. Дробной кристаллизацией полученных фталатов из C_6H_6-лигроина выделяют кислый фталат III (IX), выход 15—20 *г*, т. пл. 96—97°, омыление которого дает III, т. кип. 90°/14 *мм*. После отделения IX, при частичном упаривании маточного р-ра, получают кислый фталат IV (X) (0,5 — 1 *г*), т. пл. 117—118° (ср. сообщение IV). Из фильтрата от X многократной кристаллизацией из C_6H_6-лигроина выделяют кислый фталат V (0,3 *г*), т. пл. 164—165° (ср. Komppa G., Beckmann S., Liebigs Ann. Chem, 1936, **523**, 81). 3 *г* I и 3 *мл* конц. HNO_3 нагревают 2 часа на водяной бане, смесь подщелачивают, извлекают эфиром, водн. р-р подкисляют, VI извлекают эфиром, т. пл. 94° (из петр. эф.). Сходным образом окисляют III. А. Х.

32420. О взаимодействии циклопентадиена с окисью этилена. Б о б е р г, Ш у л ь ц е (Zur Umsetzung von Cyclopentadien mit Äthylenoxyd. B o b e r g F r i e d r i c h, S c h u l t z e G e o r g R i-

chard), Z. Naturforsch., 1955, **10b**, № 12, 721—722 (нем.)

При взаимодействии окиси этилена (I) с циклопентадиенилнатрием (II), суспендированном в кипящем абс. эфире или полученном из циклопентадиена и эквимолекулярного кол-ва алкоголята Na в спирте, с низким выходом образуется β-циклопентадиенилэтанол, легко переходящий в димер (III), т. кип. 156—162°/2 *мм*. Р-ция I с II в жидком NH_3 не идет (ср. РЖХим, 1954, 25173). Положение CH_2CH_2OH-групп в III авторами не установлено. А. Х

32421. **Тонкое строение азулена. Часть I. Циклогепта[*bc*]аценафтилен и циклогепта[*def*]-флуорен. Рид, Стаффорд, Уорд** (The fine structure of azulene. Part I. Cyclohepta[*bc*]acenaphthylene and cyclohepta[*def*]fluorene. Reid D. H., Stafford W. H., Ward J. P.), J. Chem. Soc., 1955, Apr., 1193—1201 (англ.)

Особенности р-ций азуленов (АЗ) объясняются частичной поляризацией молекулы с приближением к «бетаиновой структуре». При этом положительный заряд распределен по семичленному кольцу, а отрицательный сосредоточен у двух атомов С пятичленного кольца, непосредственно соединенных с семичленным кольцом. (РЖХим, 1955, 18679; РЖХим, 1955, 34317), что позволяет включить АЗ в класс ангидридосолей. АЗ можно рассматривать как «ароматич. систему», в которой у двух атомов С имеется высокая электронная плотность за счет ослабления плотности π-электронов в семичленном кольце. Характерная особенность АЗ — легкая поляризуемость и стабильность поляризованного состояния при образовании циклопентадиенилциклогептатриенилийиона — может служить для установления «азуленового характера» соединений. Для исследований в этом направлении авторы избрали два АЗ: циклогепта-[*bc*]аценафтилен (I), который должен представлять АЗ-систему, и циклогепта[*def*]флуорен (II), который не сохраняет азуленовой структуры и должен представлять циклополиолефин. Сравнение спектров поглощения р-ров I в гексане или в 1 н. HCl указывает на типичный азуленовый характер I, а широкая полоса поглощения в видимой области спектра характерна для большинства соединений «бетаинового» типа. Основность I (отражает равновесие: АЗ + $H^+ \leftarrow\rightarrow$ АЗH^+), выраженная конц-ией H_2SO_4, вдвое уменьшающей конц-ию АЗ, растворенного в равном объеме толуола или циклогексана, равна 44,2% (основность 1,2-бензазулена 53,6; 5,6-бензазулена 61,7; азулена 51,0%). Высокая основность указывает на большую степень начальной поляризации I и стабильность получающегося катиона. Трудность дегидрогенизации дигидропроизводных II показывает энергетич. невыгодность структуры II. Поскольку поляризация II ограничена, и II является в основном циклополиолефиновой структурой, возникают затруднения при синтезе II методом, типичным для получения АЗ. Для получения I циклизовали γ-1-аценафтенилмасляную к-ту полифосфорной к-той (30 ч. P_2O_5 в 1 ч. 90%-ной фосфорной к-ты) при 100° в 6,7,8,9-тетрагидро-6-оксоциклогепта [*bc*] аценафтен (III), выход 82,6—86,3%, т. пл. 110—111° (из ацетона-эф., 1 : 2), и дважды сублимирован при 125°/ /0,05 *мм*); динитрофенилгидразон, т. пл. 243°. Из продуктов р-ции 6,66 *г* III в 90 *мл* эфира и 60 *мл* C_6H_6 и 0,75 *г* $LiAlH_4$ в 25 *мл* эфира (кипятили 1 час) получено 6,70 *г* 6,7,8,9-тетрагидро-6-оксициклогепта [*bc*] аценафтена (IV), т. пл. 144—145° (из ацетона, сп. и вновь из ацетона). 4,50 *г* IV дегидратировали фосфорной к-той (4,50 *г* в 60 *мл* бзл.), спустя 30 мин. добавляли еще 3 *г* фосфорной к-ты и встряхивали 2 часа, получено 3,96 *г* 8,9-дигидроциклогепта [*bc*] аценафтена, т. пл. 77—79° (из петр. эф. после очистки хроматографией на Al_2O_3); комплекс с тринитробензолом, т. пл. 135—137°. III в толуоле восстанавливали по Клемменсену в 6,7,8,9-тетрагидроциклогепта [*bc*] аценафтен (V), т. пл. 45—67° (из CH_3OH с небольшим кол-вом петр. эф.). 3,0 *г* V дегидрировали при 260—300°, 8,5 мин. с 0,6 *г* 20%-ным Pd/C, продукт р-ции растворяли в C_6H_6, хроматографировали через Al_2O_3, вымывая смесью C_6H_6.-петр. эфир (1 : 1); фильтраты экстрагировали сиропообразной фосфорной к-той (300 *мл*); экстракт промывли C_6H_6, смешивали с 2 *л* воды и снова экстрагировали эфиром, получен I, выход 120 *мг*, т. пл. 142,5—143,5° (из петр. эф.-бзл.). Комплекс с тринитробензолом т. пл. 228—230°. Была сделана попытка синтезировать II методом, примененным для получения 1,2-бензазулена (Treibs, Chem. Ber., 1948, **81**, 38): циклопента-[*def*]-фенантрен (VI) с диазоуксусным эфиром (VII) должен был дать в-во из которого перегруппировкой и дегидрогенизацией должно получиться эфирное производное II. Однако из 10 *г* VI и 6,5 *г* VII (нагревали 2 часа при 140° и 5 час. при 200°) получено наряду с 720 *мг* 4,8-дигидроциклогепта-[*def*]-флуоренкарбоновой-9 к-ты (VIII), т. пл. 258°, метиловый эфир, т. пл. 139—140° (из бзл.-петр. эф.), этиловый эфир, т. пл. 141,5°, 2 *г* эфиров — производных I, из которых приготовлено свыше 180 *мг* I. Восстановлением 190 *мг* VIII при помощи $LiAlH_4$ в эфире синтезирован 4,8-дигидро-9-оксиметиленциклогепта [*def*] флуорен, выход 180 *мг*, т. пл. 143° (из бзл.-петр. эф.). VIII посредством CrO_3 в CH_3COOH окисляется в флуоренондикарбоновую-4,5 к-ту (IX), т. пл. 285—287° (из ацетона-бзл.); метиловый эфир, т. пл. 191° (из петр. эф.-бзл.) Полученная из фенантрена и VII 4b,5a-дигидро-5H-циклопропан [*def*] фенантренкарбоновая-5 к-та имеет т. пл. 247—248° (из CH_3OH); метиловый эфир (X), т. пл. 210° (из петр. эф.-бзл.). Спирт синтезированный восстановлением X при помощи $LiAlH_4$, т. пл. 148°. VI при обработке OsO_4 в C_6H_6 дал *цис*-8,9-диокси-8,9-дигидроциклопента [*def*] фенантрен, окисляющийся посредством CrO_3 в IX. М. Р.

32422. **Восстановление при растворении металлов. X. Ароматические соединения, содержащие электронные лакуны. Берч, Хексталл, Стернхелл** (Reduction by dissolving metals. X. Aromatic compounds containing electron sinks. Birch A. J., Hextall Patricia, Sternhell S.), Austral. J. Chem., 1954, **7**, № 3, 256—260 (англ.)

Исследовано восстановление ряда ароматич. соединений, имеющих электроноакцепторные группы, Na в жидком NH_3, содержащем немного спирта. Мех-зм р-ции разобран на примере восстановления Na-соли бензойной к-ты. Первичным продуктом гидрирования является 1,4-дигидропроизводное, которое при действии алкоголятов перегруппировывается в 3,4-дигидропроизводное. Последующее восстановление начинается с двойной связи, расположенной по соседству с карбоксильной группой и идет далее до образования Na-соли гексагидробензойной к-ты. После удаления NH_3 в случае присутствия метоксильных групп проводилось омыление их кипячением с 2 н. HCl. Восстановлением в этих условиях получены: из 3-метоксибензойной к-ты и 3,4-диметоксибензойной к-ты (5 *г* к-ты в 150 *мл* жидкого NH_3 + 15 *мл* спирта, медленное добавление 3 *г* Na) — циклогексанон-3-карбоновая к-та, т. пл. 76° (из бзл.-петр. эф.); семикарбазон, т. пл. 183—184°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 230°; из 3,4,5-триметоксибензойной к-ты (I) — 3,5-дикетоциклогексанкарбоновая к-та, т. пл. 180° (из этилацетата), продукт

конденсации с CH_2O, т. пл. 270°; из N-метилантраниловой к-ты — циклогексанон, выделенный в виде динитрофенилгидразона; из 1,3,5-триметоксибензола — циклогександион-1,3, т. пл. 105°; оксим, т. пл. 155°; формальдегидное производное, т. пл. 133°. При действии избытка Na на I в присутствии бутанола в жидком NH_3 образуется 3-метоксибензойная к-та. Прекращение гидрирования метоксипроизводных бензолов на первой стадии авторы связывают с сильной конъюгацией двойных связей. Карбонильная группа затрудняет гидрирование ароматич. колец в этих условиях, вследствие образования енолятов. Фенилбутанон-3 был превращен действием $HC(OOC_2H_5)_3$ + несколько капель спирт. HCl в 3-этоксифенилбутен (выход 14 *г* из 15 *г*), т. кип. 142—146°/20 *мм*, который при восстановлении дает жидкость, т. кип. 190—194°/37 *мм*, образовавшую после кипячения с 3%-ной HCl 2',5'-дигидрофенилбутанон-3, т. кип. 122—130°/18 *мм*; семикарбазон, т. пл. 148°. 2-фенилимидазолин (II) был восстановлен 2 *экв* Na в 2-фенилимидазолидин, который р-ром HCl гидролизовался до бензальдегида. Восстановление II избытком Na привело к маслообразному продукту, который после гидролиза HCl дал 2,5-диоксибензальдегид (выход 53%), т. кип. 90—95°/25 *мм*; оксим, т. пл. 97—98° (из петр. эф.); семикарбазон, т. пл. 207—208° (из сп.). А. Я.

32423. Восстановление при растворении металлов. XI. Действие калия и спиртов на некоторые производные бензола. Берч, Фогил, Харви (Reduction by dissolving metals. XI. The action of potassium and alcohols on some monobenzenoid substances. Birch A. J., Fogiel A., Harvey G. J.), Austral. J. Chem., 1954, 7, № 3, 261—263 (англ.)

При прибавлении K к р-ру прозводного бензола (ПБ) в спирте при 50—60° и энергичном перемешивании наблюдалась разная легкость восстановления до дигидропроизводного, которая уменьшалась в ряду: $CH_3OC_6H_5$ > *n*-$CH_3OC_6H_4CH_3$ > *м*-$CH_3OC_6H_4CH_3$ > *о*-$CH_3OC_6H_4CH_3$ > $(CH_3)_2NC_6H_5$ > $CH_3C_6H_5$. Как р-рители *н*-C_4H_9OH и C_2H_5OH лучше, чем *изо*-C_3H_7OH и CH_3OH. При повышении т-ры выход уменьшался за счет побочных р-ций. 3,2 *г* K прибавляли к р-ру 5 *г* $CH_3OC_6H_4CH_3$ в 40 *мл* C_2H_5OH или к соответственно эквимолярным кол-вам других ПБ и спиртов. Степень восстановления определяли либо по весу 2,4-динитрофенилгидразонов, либо окислением $(CH_3COO)_4Pb$ и обратным титрованием избытка последнего. Т. К.

32424. Хлорметилирование стирола. Вихтерле, Черный (Chlormethylace styrenu. Wichterle Oto, Čeřný Jiří), Chem. listy, 1955, 49, № 7, 1038—1040 (чеш.)

При хлорметилировании стирола (I) смесью формальдегида (II) и HCl (к-ты) образуется циннамилхлорид (III) наряду с α-хлорэтилбензолом (IV) и полимером I, причем хлорметилирование ароматич. ядра в орто- или пара-положение не происходит; α-метилстирол эту р-цию не дает. Согласно предложенному механизму р-ции, С-атом в β-положении с высокой электронной плотностью присоединяет $ClCH_2^+$-катион, образующийся из $ClCH_2OH$. Р-ция протекает иначе, чем р-ция Принса. 0,75 моля I, 0,75 моля 30%-ного II, 1 *г* серного цвета (ингибитор) и 375 *мл* конц. HCl нагревают 5 час. при 80° при перемешивании. Маслообразный слой отделяют, водн. часть экстрагируют эфиром, масло и вытяжки соединяют, промывают водой и содой, сушат и перегоняют в вакууме (с добавкой 1 *г* серного цвета). Выделен I, IV и III, выход 62,6%, т. кип. 114—115°/13 *мм*, n_D^{20} 1,5783, d_4^{20} 1,0958; циннамилтиоурониихлорид, т. пл. 170—171° (из сп.). 0,25 моля III кипятят 2 часа с 0,25 моля гексаметилентетрамина в 250 *мл* спирта, выделившиеся кристаллы разлагают кипячением в воде 2 часа. Выделяют коричный альдегид, т. кип. 128—130°/20 *мм*, выход 28,5%, n_D^{20} 1,6191, фенилгидразон, т. пл. 168—169°. M. Kolínský

32425. Ацилирование и подобные реакции, катализируемые сильными кислотами. Часть XIV. Некоторые реакции α-хлордифенилметил- и *n*-метокситрифенилметилкатионов. Бертон, Чизман (Acylation and allied reactions catalysed by strong acids. Part XIV. Some reactions of the α-chlorodiphenylmethyl (+CPh_2Cl) and *p*-methoxytriphenylmethyl cations. Burton H., Cheeseman G. W. H.), J. Chem. Soc., 1955, Sept., 3089—3092 (англ.)

В развитие прежней работы (РЖХим, 1954, 19758) изучены р-ции катиона $(C_6H_5)_2C^+Cl$, образующегося при действии $AgClO_4$ или $AlCl_3$ на $(C_6H_5)_2CCl_2$ (I). $[(C_6H_5)_2C^+Cl]ClO_4^-$ (II) с анизолом дает *n*-метокситрифенилхлорметан (III). С бензолом II не реагирует (2 часа, ~20°), что свидетельствует о его меньшей реакционной способности по сравнению с дифенилметилкатионом (см. ссылку выше). Комплекс I и $AlCl_3$ образует с анизолом с хорошим выходом III, а с фенолом (после гидролиза) — *n*-окситрифенилкарбинол (IV). *n*-Ацетокситрифенилкарбинол (V), IV и фуксон с $HClO_4$ образуют легко гидролизующийся перхлорат *n*-окситрифенилметила (VI). Конденсация III с фенолом или *м*-$(CH_3O)_2C_6H_4$ в присутствии сухого HCl приводит к 4-окси-4'-метокси- (VII) и 2,4,4'-триметокситетрафенилметану (VIII). Перхлорат *n*-метокситрифенилметила с фенолом (6 дней, 100—110°) дает IV (выход 74%). *n*-$CH_3OC_6H_4(C_6H_5)_2COC_6H_5$ (IX) под действием сухого HCl превращается в VII, повидимому, через стадию расщепления до III и фенола. 11,9 *г* I прибавляют к 0,05 моля $AgClO_4$, 0,2 моля анизола в 50 *мл* CH_3NO_2, через 5 дней (при ~20°) фильтрат выливают на лед, извлекают эфиром, эфир и анизол отгоняют (100°/0,1 *мм*), остаток кипятят с 15 *мл* CH_3COCl в эфире, выделяют III, выход 78%, т. пл. 121—123° (из эф., содержащего CH_3COCl). 0,15 моля $AlCl_3$ постепенно прибавляют к 35,8 *г* I и 0,15 моля анизола в 60 *мл* CS_2, кипятят 1 час, и после аналогичной обработки получают III, выход 91%. К 0,04 моля *n*-метокситрифенилметана в 100 *мл* CH_3COOH прибавляют (30 мин., 60°) 0,048 моля CrO_3 в 3 *мл* воды и 30 *мл* CH_3COOH, выдерживают 1 час (60°), и образовавшийся карбинол, как описано выше, превращают в III, выход 66%. 47,4 *г* I быстро прибавляют к 0,20 моля $AlCl_3$ в 50 *мл* CS_2, приливают р-р 0,20 моля фенола в 50 *мл* CS_2, кипятят 4 часа, отгоняют CS_2, остаток разлагают водой, осадок растворяют в 1 н. NaOH, промывают эфиром, пропусканием CO_2 осаждают IV, выход 96%, т. пл. 172° (из бзл.); IV образуется также при прямой гидратации фуксона в присутствии $HClO_4$ в водн. ацетоне. Из IV получен V (Gomberg, Jickling, J. Amer. Chem. Soc., 1915, **37**, 2589), выход 97%, т. пл. 136—139°. При конденсации I с избытком фенола получено 47% IV и 31% 4,4'-диокситетрафенилметана (X); диацетильное производное X (Mackenzie, J, Chem. Soc., 1901, 79, 1209), т. пл. 189—190°; X метилируют $(CH_3)_2SO_4$ с NaOH в водн. CH_3OH, получают 4,4'-диметокситетрафенилметан, т. пл. 176—177° (из CH_3COOH). VI получают добавлением 70%-ной $HClO_4$ к IV, фуксону или V в CH_3COOH (для V также в смеси с $(CH_3CO)_2O$), выход 80, 100 и 89% соответственно, т. разл. 209—210°. В смесь 3,08 *г* III и 10 *г* фенола пропускают сухой HCl (7 час., 95°), избыток фенола отгоняют с паром, остаток (масло) растворяют в петр. эфире и извлекают р-ром KOH в водн. CH_3OH, пропусканием CO_2 осаждают VII, выход 46%, т. пл. 197—198° (из сп. и CH_3COOH); побочно образуется X. VII получен также конденсацией (4 дня, 110—120°) *n*-метокситрифенилкарбинола с фенолом в присутствии 70%-ной $HClO_4$ в CH_3NO_2, выход 30%. При пропускании сухого HCl (газа) в

смесь 3,08 *г* III и 10 *мл* *м*-$(CH_3O)_2C_6H_4$ 12 час. (95°), с последующей перегонкой с паром, в остатке получен VIII, выход 15%, т. пл. 168—169° (из бзл.-петр. эф.). В эфирный р-р IX (получен из III и C_6H_5ONa кипячением 2 часа в эфире и последующей обычной обработкой) пропускают (4 часа, 95°) сухой HCl, получают VII, выход 61%, т. пл. 191—194° (из сп.). При перегруппировке в CH_3NO_2 в присутствии 70%-ной $HClO_4$ (6 дней, 110—120°) выход VII 24%. Часть XIII см. РЖХим, 1956, 9774. Е. Ф.

32426. Изучение фотобромирования. Часть II. Рациональный синтез *м*-оксибензальдегида. Илил, Нелсон (Photobromination studies. Part II. A convenient synthesis of *m*-Hydroxybenzaldehyde. Eliel Ernest L., Nelson Kenneth W.), J. Chem. Soc., 1955, May, 1628—1629 (англ.)

Описан синтез *м*-оксибензальдегида (I) из *м*-крезола (II). Из 32,4 *г* II получают *м*-толилацетат (III), выход 85—94%, т. кип. 96,5°/13 *мм* (Chattaway, J. Chem. Soc., 1931, 2495). 0,2 моля III в 150 *мл* CCl_4 нагревают до кипения и прибавляют 0,4 моля Br_2 в 225 *мл* CCl_4 (1,75 часа) при освещении лампой в 500 *вт*. Разгонкой получают бромистый *м*-ацетоксибензилиден (IV), выход 75%, т. кип. 138—147°/1 *мм*, 165—169°/11 *мм*. К 0,1 моля IV в 150 *мл* 95%-ного спирта добавляют 0,24 моля HCOONa, 30 *мл* воды и кипятят 48 час., прибавляют перед окончанием нагревания 5 *мл* конц. HCl и получают I, выход 70%, т. пл. 103—104° (эф.-петр. эф.). Аналогичным путем из *n*-нитротолуола получается *n*-нитробензальдегид с незначительным выходом; *м*-оксиацетофенон из *м*-этилфенола таким методом получить не удалось. Часть I см. J. Organ. Chem., 1952, 17, 1252. А. С.

32427. Исследования в области хинонов. VI. Получение хлор-, бромхинонов окислением хлор,-бромзамещенных гидрохинонов. Гринев А. Н., Терентьев А. П., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 11, 2145—2146

Окислением хлор-, и бромгидрохинонов $KBrO_3$ в водн. р-рах в присутствии H_2SO_4 получены хлор-, бром-, 2,5-дихлор-, 2,3-дихлор-, 2,6-дибром-*n*-бензохиноны (I — V) с выходами 85—95%. К р-ру 30 *г* хлоргидрохинона в 180 *мл* воды прибавили 15 *мл* 1 н. H_2SO_4 и 12,6 *г* $KBrO_3$ в 120 *мл* воды. Р-р нагрели (60—62°) при хорошем помешивании, до превращения темнокрасного маслянистого слоя в желтый, после охлаждения получили I, выход 87,5%, т. пл. 56—57°. К р-ру 6 *г* 2,5-дихлоргидрохинона в 70 *мл* воды и 20 *мл* диоксана прибавили 2,5 *мл* 1 н. H_2SO_4 и 2,1 *г* $KBrO_3$ в 20 *мл* воды, нагрели до 70—75° при размешивании, получили III, выход 94%, т. пл. 159—160°. Аналогично получены II, выход 90%, т. пл. 55—56°, IV, выход 84,5%, т. пл. 99—100°, и V, выход 88%, т. пл. 130—131°. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 29010. А. Г.

32428. *n*-Метокси-2,2-ди-(*n*-метоксифенил)-ацетофенон и некоторые его производные. Самрелл, Гоин (*p*-Methoxy-2,2-bis-(*p*-methoxyphenyl)-acetophenone and some derivatives. Sumrell Gene, Goheen Gilbert E.) J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 14, 3805—3807 (англ.)

С целью синтеза эстрогенного $(n\text{-}CH_3OC_6H_4)_2C = =C(Cl)C_6H_4OCH_3\text{-}n$ (I) анизоин конденсацией с анизолом (II) в присутствии H_3PO_4 превращен в $(n\text{-}CH_3OC_6H_4)_2CHCOC_6H_4OCH_3\text{-}n$ (III). При действии на III PCl_5 получить I не удалось. III восстановлением $LiAlH_4$ с последующей дегидратацией образующегося карбинола посредством H_3PO_4 переведен в три-(*n*-метоксифенил)-этилен (IV), из которого действием Cl_2 (РЖХим, 1954, 46282) получен I. К 0,184 моля анизоина и 0,37 моля II (100°) прибавляют 40 *мл* 85%-ной H_3PO_4, нагревают 2 часа при 120°, оставляют на ~12 час., осадок растворяют в 150 *мл* эфира, добавляют 10 *мл* II, охлаждением выделяют комплекс II и III, выход 73%, т. пл. 77—79°. Нагреванием в вакууме II·III отгоняют II, затем перегоняют III, выход 95%, т. кип. 265°/0,2 *мм*, n_D^{20} 1,6182; оксим III (из III, $NH_2OH \cdot HCl$ в пиридине, кипячение 3 часа), т. пл. 159—161° (из сп.-ацетона). 0,065 моля III восстанавливают 0,073 моля $LiAlH_4$ в эфире (кипячение 24 часа, затем ~20° 38 час.), разлагают 6 н. H_2SO_4, кристаллич. продукт (19,7 *г*, смесь карбинола с IV) нагревают (100°, 5 час.) с 45 *мл* 85%-ной H_3PO_4, получают IV, выход 85%, т. пл. 100—102° (из ацетона-CH_3OH). III получен также конденсацией 0,4 моля $(n\text{-}CH_3OC_6H_4)_2CHCN$ (V) в 1 *л* горячего C_6H_6 с $n\text{-}CH_3OC_6H_4MgBr$ (из 1,6 моля $n\text{-}CH_3OC_6H_4Br$ в 800 *мл* эфира), смесь кипятят 17 час., добавляют 6 н. H_2SO_4, кипятят 2 часа, фильтруют горячей, из фильтрата обычным путем выделяют III, эфир. р-р которого обработкой II превращают в II·III, выход 40%. V получен по видоизмененному методу (Bistrzycki и др., Ber., 1911, 44, 2596; отношение II к $CH_3OC_6H_4CH(OH)CN$ 1,5 : 1). Е. Ф.

32429. Об изомерных формах бензилфенилозазона. IV. Восстановление бензилозотетразина. Спасов, Робев (Върху стереоизомерията на бензилфенилозазоните. IV. Редукция на бензилозотетразина при различни условия. Спасов Ал., Робев Ст.), Изв. Хим. ин-т Българ. АН, 1953, 2, № 2, 3—22 (болг.; рез. русс., нем.)

С целью выяснения строения бензилозотетразина (I) и стереоизомерии у бензилфенилозазонов (см. Изв. Българ. АН, на Г. Г. Х. И-т, 1951, 1, 229) изучалось восстановление I в различных условиях. В качестве восстановителей были использованы: фенилгидразин, водород в момент выделения, H_2 с Pd/C и скелетным Ni, H_2S и $(NH_4)_2S$. Восстановление I во всех случаях, за исключением фенилгидразина, когда единственным продуктом р-ции является β-форма фенилозазона бензила (II), т. пл. 230—232°, протекает сложно, с образованием ряда промежуточных продуктов, большая часть которых была изолирована путем многократной фракционированной перекристаллизации и идентифицирована по их т-рам плавления и кристаллич. формам. При гидрировании в присутствии Pd/C выделены II, γ-фенилозазоны бензила: желтый (III) и ромбич. (IV), а также трифенилозотриазол (V), т. пл. 120—122° (из сп.), и анилин (VI). На основании того, что под воздействием того же катализатора III и IV превращаются в устойчивый II, который со своей стороны отщепляет VI и циклизируется в V, и на основании литературных данных предложена следующая схема р-ции: I→III→→VI→V; I→II→V; I→IV→II→V; при этом возможно также превращение I→V. К подобным результатам приводит и гидрирование со скелетным Ni, а также восстановление водородом в момент выделения в щел. среде. При восстановлении I посредством H_2S и $(NH_4)_2S$, кроме II, III, IV и V, образуется оранжевое в-во (VII) состава $C_{20}H_{15}N_3S$, т. пл. 124—126°, которое легко теряет всю серу при окислении, восстановлении или плавлении, превращаясь в V. Возможно, что VII получается из I при отщеплении VI. Выходы различных продуктов сильно зависят от условий р-ции. Х. Г.

32430. Об изомерных формах бензилфенилозазона. V. О циклизации α- и β-бензилфенилозазонов в 2,4,5-трифенилозотриазол. Каталитическая циклизация на палладиевом катализаторе. Спасов, Робев (Върху стереоизомерията на бензилфенилозазоните. V. Върху циклизирането на α- и β-бензилфенилозазона до 2,4,5-трифенилозотриазол. Каталитично циклизиране с паладиев въглен. Спасов Ал.,

Р о б е в С т.), Изв. Хим. ин-т Българ. АН, 1953, 2, № 2, 23—36 (болг.; рез. русс., нем.)

При восстановлении бензилозотетразина H_2 с Pd/C в 2,4,5-трифенилозотриазол (I) промежуточно образуется фенилозазон бензила (II) (см. сообщение IV, пред. реф.), который существует в нескольких стереоизомерных формах (α-, т. пл. 218°, β-, т. пл. 234°, γ-: желтый и ромбич.). Ранее α-II приписывали *син*-форму, а β-II — *анти*-форму. На основании того, что β-II быстрее α-II превращается в I при каталитич. циклизации доказано, что α-II является *анти*-формой, а β-II—*син*-формой. α-II вследствие пространственного затруднения циклизуется только после перехода в β-форму, причем скорость р-ции в этом случае зависит от первой стадии процесса, протекающей с малой скоростью. При циклизации α-II наряду с I и анилином (единственные продукты р-ции в случае β-II) получается некоторое кол-во смолистых в-в. 0,5 — 1 *г* II гидрировали в разных р-рителях в присутствии 0,25—0,5 *г* Pd/C, после отделения катализатора продукт р-ции подвергали дробной кристаллизации и по кол-ву непрореагировавшего II судили об активности к циклизации α- и β-стереоизомеров. Приведены р-ритель, т-ра в °C и продолжительность р-ции в час., выход в % I из α-и β-II: спирт-$CHCl_3$-вода (10 : 10 : 1), 20, 36, —, 65,8; эфир, 35, 48, —, 59,2; ацетон, 56, 3, —, 39,5; $CH_3COOC_2H_5$, 77, 4, 5,3, 52,2; C_6H_6, 80, 4, 19,7, 85,5. Л. Н.

32431. Новая молекулярная перегруппировка. Превращение альдегидарилгидразонов в амидины. Р о б е в (Нова молекулярна прегрупировка. Превръщане на алдехидарилхидразони в амидини. Р о б е в С т.), Изв. Хим. ин-т Българ. АН, 1955, 3, 495—524 (болг.; рез. русс., нем.), Докл. Болгар. АН, 1954, (1955), 7, № 3, 37—40 (нем.; рез. русс.). См. РЖХим, 1955, 40110

32432. Аутоконденсация хлорангидрида фенилуксусной кислоты при реакции Фриделя — Крафтса. Ш м и т т, С ю к е, Б у а т а р, К о м у а (Sur l'autocondensation du chlorure de phénylacétyle dans la synthèse de Friedel et Crafts. S c h m i t t I o s e f, S u q u e t M i c h e l, B o i t a r d J e a n, C o m o y P i e r r e), C. r. Acad. sci., 1955, 240, № 26, 2538—2540 (франц.)

При применении $C_6H_5CH_2COCl$ (I) в синтезах по Фриделю — Крафтсу вследствие аутоконденсации I образуются (1-$C_6H_5CH_2CO$)-(4-CH_2COR)C_6H_4 (II) и в меньшей мере (1-$C_6H_5CH_2CO$)-(3-CH_2COR)-C_6H_4 (III). Возможное нарастание цепи прерывается при добавлении CH_3OH или ароматич. соединений, способных вступать в конденсацию. Выделены следующие II (указаны R, т. пл. в °C): OCH_3 (IIа), 99; 1,4-$C_6H_4CH_2COOCH_3$ (IIб), 180; C_6H_5 (IIв), 180; 1,4-CH_3-C_6H_4 (II г), 179; 1,4-$CH_3OC_6H_4$ (IIд), 175; 1,4-$C_6H_5COCH_2C_6H_4$ (IIе), 255—256; 1,4-$CH_3C_6H_4$-1,4-$COCH_2C_6H_4$ (IIж), 242; 1,4-$CH_3OC_6H_4$-1,4-$COCH_2C_6H_4$ (IIз), 247—248; и III: OCH_3 (IIIа), 96; C_6H_5 (IIIб), 80; 1,4-$CH_3C_6H_4$ (IIIв), 68; 1,4-$CH_3OC_6H_4$ (IIIг), 66. Строение IIа и IIIа доказано их окислением $KMnO_4$ в смесь бензойной и терефталевой (или изофталевой) к-т. При восстановлении IIв и IIе по Кижнеру — Вольфу получены соответственно $C_6H_5(CH_2)_2C_6H_4(CH_2)_2C_6H_5$ и $C_6H_5(CH_2)_2C_6H_4(CH_2)_2C_6H_4$-$(CH_2)_2C_6H_5$. Строение IIг, IIд, IIж и IIз установлено по аналогии с IIв и IIе. Строение IIб доказано тем, что полученная из него к-та II (R = $C_6H_4CH_2COOH$), т. пл. 211°, декарбоксилированием превращена в IIг. Получена к-та II (R=OH), т. пл. 138°. Строение IIIб—г вытекает из их образования из промежуточно получающегося IIIа. А. Т.

32433. Получение 2-этоксибензамида. И о н е с к у, С е л м и ч и у, Н и к у л е с к у, М у р е с а н у, И л и е, А в р а м (Prepararea 2-etoxibenzamidei. I o n e s c u C. N., S e l m i c i u I., N i c u l e s c u V., M u r e ş a n u V., I l i e S t., A v r a m N.), Studii şi cercetări chim., 1954, 2, № 3—4, 199—200 (рум.)

См. РЖХим, 1956, 12828.

32434. α-Метилен-γ-фенил-γ-бутиролактон. Т а м е л е н, Б а к (α-methylene-γ-phenyl-γ-butyrolactone. T a m e l e n E u g e n e E. van, B a c h S h i r l e y R o s e n b e r g), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 17, 4683—4684 (англ.)

α-Метилен-γ-фенил-γ-бутиролактон (I) получен следующим путем: α-карбокси-γ-фенил-γ-бутиролактон (II) (Van Zyl G., Tamelen EJ., Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 1357) с CH_2O и $(C_2H_5)_2NH$ дает α-диэтиламинометил-γ-фенил-γ-бутиролактон (III), иодметилат которого под действием р-ра $NaHCO_3$ превращается в I. Строение I доказано восстановлением его в α-метил-γ-фенил-γ-бутиролактон (IV) и образованием CH_2O при озонировании. К 7,5 *г* $(C_2H_5)_2NH$ прибавляли 3,5 *г* II, т. пл. 144,5—145,5°, и 3,7 *г* 30%-ного CH_2O, оставляли на 2 дня, насыщали K_2CO_3, экстрагировали эфиром, перегонкой выделяли III, выход 40—43%, т. кип. 116—118°/0,2 *мм*. 6,55 *г* иодметилата III встряхивали с 35 *мл* 5%-ного $NaHCO_3$, оставляли на день, экстрагировали эфиром, перегонкой в атмосфере N_2 выделяли I, выход 83%, т. кип. 124—126°/0,3 *мм*, n_D^{25} 1,5547, ИК-спектр, 5,68, 6,01, и 6,22 μ. I дает с CH_2N_2 в эфире пиразолиновое производное, т. пл. 98,5—99,5° (разл., из водн. CH_3COOH), а также образует аддукт с цистеином, т. пл. 171—173° (разл., из сп.). Гидрированием 1 *г* I над 300 *мг* 10%-ного Pd/C в лед. CH_3COOH получен IV, т. кип. 134—138°/2 *мм*, идентичный с заведомым образцом, синтезированным с выходом 91% р-цией окиси стирола с метилмалоновым эфиром, с последующим расщеплением образующегося α-карбэтокси-α-метил-γ-фенил-γ-бутиролактона. Аммонолизом IV получен α-метил-γ-окси-γ-фенилбутирамид, т. пл. 162,5—163° (из бзл.-петр. эф.). А. Ф.

32435. Триптиценкарбоновая-1 кислота и родственные соединения. Разложение перекиси дитриптоила. Б а р т л е т т, Г р и н (Triptycene 1-carboxylic acid and related compounds. The decomposition of ditriptoyl peroxide. B a r t l e t t P a u l D., G r e e n e F r e d e r i c k D.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 4, 1088—1096 (англ.)

Синтезированы триптиценкарбоновая-1 к-та (I) и ряд других производных триптицена (II). Перекись дитриптоила (III) распадается в C_6H_6 при 80° по р-ции первого порядка со скоростью несколько большей, чем перекись бензоила. Среди продуктов распада найдены II и дифенил, что указывает на отрыв триптицильными радикалами H от р-рителя. При распаде III в присутствии J_2 образуется 1-иодтриптицен (IV). Подобно 1-бромтриптицену IV совершенно не реагирует при кипячении 48 час. с порошком Ag в ксилоле с $AgNO_3$ в спирте в IV. 1,3 *г* антраценкарбоновой -9 к-ты (V) и 2,6 *г* бензохинона в 30 *мл* диоксана кипятят 24 часа, выливают в воду и извлекают эфиром кетоформу 1-карбокситриптиценгидрохина (VI), выход 26%, т. пл. 196—197° (из сп.). VI окисляют $NaBrO_3$ в CH_3COOH в присутствии конц. HCl, выход 1-карбокситриптиценхинона (VII) 79%, т. пл. 274—276° (из сп.). Метиловый эфир V (получен с CH_2N_2), т. пл. 112,7—113,2° (из CH_3OH), переходит при освещении солнечным светом в в-во с т. пл. 218—219°. Р-р 77 *г* метилового эфира V и 100 *г* бензохинона в 385 *мл* сухого C_6H_6 кипятят 40 час., отгоняют р-ритель с паром и извлекают $CHCl_3$ кетоформу 1-карбометокситриптиценгидрохинона (VIII), выход 77,5%, т. п. 199,4—200,8° (из хлф.-лигр.). 71 *г* VIII изомеризуют в 355 *мл* лед. CH_3COOH и 15 *мл* конц. HCl при нагревании в 1-карбометокситриптицен-

гидрохинон (**IX**), выход 94,5%, т. пл. 265—266° (из CH_3COOH). 102 *г* **IX** окисляют $NaBrO_3$ в водн. CH_3COOH до 1-карбометокситриптиценхинона (**X**), выход 71%, т. пл. 225—226° (из CH_3COOH); при кипячении 50 *г* **X** (24 часа) с 100 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 3,2 *л* CH_3OH получен диоксим (**XI**), выход 70%, т. разл. 260—360° (из CH_3OH, затем бзл.); восстановлением 38 *г* **XI** в 1330 *мл* кипящего CH_3OH р-ром 167 *г* $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 380 *мл* конц. HCl получают дихлоргидрат 1-карбометокси-2,5-диаминотриптицена (**XII**), выход 49,5%, т. пл. 285—289°; основание (**XIII**), т. пл. 188—190°; 1-карбометокси-2,5-диацетамидотриптицен (из **XIII** и $(CH_3CO)_2O$), т. пл. 246,5—247,5°. К 35 *г* $NaNO_2$ в 2 *л* 50%-ной H_3PO_2 прибавляют 3 часа при $\leqslant -15°$ 34,5 *г* **XII** в 1 *л* той же к-ты, перемешивают 3 часа и выдерживают 12 час. при 0°, извлекают C_6H_6, промывают 10%-ными р-рами NaOH, HCl и водой, упаривают досуха и хроматографированием р-ра остатка в CCl_4 на Al_2O_3 выделяют 1-карбометокситриптицен (**XIV**), выход 75%, т. пл. 204—205° (из CCl_4), и 1-карбометокси-2-окситриптицен (**XV**), т. пл. 244—244,2° (из сп.). 60 *мг* **XV** нагревают 2 мин. с NaOH в водн. CH_3OH, получают 1-карбокси-2-окситриптицен (**XVI**), выход 50 *мг*, т. пл. 258—261° (из CH_3OH); лактон **XVI**, т. пл. 270—271° (из бзл.-лигр.). 7,4 *г* KOH и 3 *г* **XIV** в 100 *мл* диэтиленгликоля нагревают 1 час при 130°, выливают в воду, обрабатывают норитом, подкисляют, выход **I** 91%, т. пл. 355—356,5° (из диоксана-лигр.), не декарбоксилируется при нагревании с хинолином и $Cu(CrO_2)_2$ и при пиролизе с натронной известью. К 40 *мл* кипящего $SOCl_2$ прибавляют по каплям р-р 5,45 *г* **I** в 35 *мл* диоксана, кипятят 6 час., выход хлористого триптоила (**XVII**) 86%, т. пл. 193—194° (из CCl_4-лигр.). Если реакционную смесь обрабатывать льдом, то выпадает ангидрид **I**, т. пл. 354—355° (из бзл.-лигр.). При действии на эфирный р-р **XVII** конц. NH_3 выпадает триптамид, т. пл. 298—300° (из сп.). С азидом Na **XVII** дает триптазид, выход 98%, т. пл. 247—248° (из CCl_4-лигр.), при нагревании которого (24 часа, 100°) получают с колич. выходом триптицилизоцианат (**XVIII**), т. пл. 248—249°. Кипячение 21 час 0,62 *г* **XVIII** с 8 *г* KOH в 50 *мл* спирта приводит к триптициламину, выход 91%, т. пл. 221—221,5° (из лигр.). При восстановлении 312 *мг* **XIV** эфирным р-ром $LiAlH_4$ образуется 1-оксиметилтриптицен, выход 87,5%, т. пл. 242—243° (из бзл.). Аналогично **XIV**, из дихлоргидрата 2,5-диаминотриптицена получают **II**, выход 75%, т. пл. 254,5—255° (из CCl_4-лигр.). Исходя из 1-формилтриптиценхинона подобно **I** синтезируют триптальдегид (**XIX**), т. пл. 248—252° (из CH_3OH). К 2,3 *г* **XVII** в эфире прибавляют (0°) 0,55 *мл* воды и 0,46 *г* 93,5%-ной Na_2O_2 через 36 час. (0°), р-р сливают с осадка, удаляют р-ритель и хроматографируют бензольный р-р продукта на Al_2O_3 (вымывание 75 *мл* C_6H_6); выход 95,5%-ной **III** 71%. Все т. пл. <300° исправлены. Приводятся кривые ИК-спектров **II**, **III**, **IV**, **VIII**, **XIV**, **XV**, **XVI**, 1-бромтриптицена, лактона **XVI**, ангидрида **I** и продуктов распада **III** в C_6H_6: триптицилтриптоата, т. пл. 396—400°, и 1-окситриптицена, т. пл. 242—243°. Ю. С.

32436. К получению диэтилового эфира фенилоксиметилмалоновой кислоты. Ш н е й д е р (Notiz zur Darstellung des Phenyloxymethylmalonsäurediäthylesters. S c h n e i d e r W o l d e m a r), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 23, 625—626 (нем.)

Из 1,6 *г* параформа, 10,6 *г* диэтилового эфира фенилмалоновой к-ты и 0,5 *мл* пиперидина получен диэтиловый эфир фенилоксиметилмалоновой к-ты (**I**), выход 46%, т. кип. 128—130°/0,03—0,05 *мм*. При попытках получить омылением и декарбоксилированием **I** (50%-ной H_2SO_4) троповую к-ту выделена α-фенилакриловая к-та (атроповая) с выходом 44%. И. М.

32437. Гидразиды ряда феноксиуксусной кислоты и их производные. Б а л ь т а ц ц и, Д е л а в и н ь (Hydrazides de la série phénoxyacétique et dérivés. B a l t a z z i E v a n g u é l o s D e l a v i g n e R o g e r), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 8, 633—635 (франц).

Исследована р-ция конденсации альдегидов (А) и кетонов (К) с гидразидом феноксиуксусной к-ты (**I**). Авторы предполагали использовать **I** в качестве реактива для идентификации А и К. Конденсацию **I** с А и К приводят в миним. кол-ве 50%-ной CH_3COOH при 20° или 60—70° (до растворения в-в); при охлаждении до 0° выпадают кристаллы, в случае их отсутствия р-р разбавляют водой. Перечислены взятые в р-цию А или К и т. пл. в °С (из сп. или водн. сп.) продуктов конденсации: C_6H_5CHO, 155; *п*-$(CH_3)_2CHC_6H_4CHO$; 125; *п*-$CH_3OC_6H_4CHO$, 131; *о*-HOC_6H_4CHO, 169; *о*-ванилин, 147; $C_6H_5CH = CHCHO$, 167; пиперонал, 194; C_2H_5CHO, 91; $(CH_3)_2CHCHO$, 120; фурфурол, 133; циклопентанон, 131; циклогексанон, 120; ацетофенон, 165; бензофенон, 117; α-гидриндон, 162; бензилиденацетон, 170 ;γ-ацетилпиридин, 167. Установлено, что цикланоны, ароматич. К и К, содержащие двойную связь, сопряженную с ароматич. ядром, нормально реагируют с **I**; алифатич. и арилалифатич. К не реагируют с **I**, в этом случае происходит образование N,N'-дифеноксиацетилгидразина (**II**), т. пл. 164° (из диоксана). Р-ция протекает, вероятно, по следующему механизму: $\mathbf{I} \overset{OH_3^+}{\rightleftarrows} C_6H_5OCH_2COO^- + NH_2NH_3^+$; $C_6H_5OCH_2CONHNH_3^+ + C_6H_5OCH_2COO^- \rightarrow \mathbf{II} + H_2O$. П. А.

32438. N-нитросукцинимид и N-нитрофталимид. К а у ф м а н, Б е р г е р (N-nitrosuccinimide and N-nitrophthalimide. K a u f f m a n H a r r y F., B u r g e r A l f r e d), J. Organ. Chem., 1954, **19**, № 10, 1662—1670 (англ.)

В работе описано получение N-нитросукцинимида $COCH_2CH_2CONNO_2$ (**I**) и N-нитрофталимида $C_6H_4(CO)_2NNO_2$ (**II**) действием смеси $(CH_3CO)_2O$ (**III**) и конц. HNO_3 на сукцинимид (**IV**) и фталимид (**V**). Строение **I** установлено изучением ИК-спектров и хим. свойств **I** и таутомерных соединений, содержащих функциональные группы, предполагаемые в **I**, напр., N-нитрозосукцинимида, 1-нитро-2,5-диоксипиррола в 2-нитроамино-5-оксифурана, тем, что **I** при гидрировании в мягких условиях дает **IV**, не реагирует с Br_2 в CCl_4 или $CHCl_3$, не обесцвечивает $KMnO_4$ в ацетоне, не образует окрашивания с р-ром $FeCl_3$, и что водн. р-ры **I** быстро разлагаются при нагревании с выделением NO и образованием янтарной к-ты (**VI**). Строение **II** подтверждается изучением УФ-спектра, гидролизом в теплом разб. NaOH до фталевой к-ты и NO; восстановлением $LiAlH_4$ получают *о-бис*-(оксиметил)-бензол (**VII**). К 0,753 моля **IV** и 6,12 моля **III** при 0—5° за 45 мин. приливают 6,12 моля 91%-ной HNO_3; через 12 час. (25—30°) охлаждают до —10° и добавлением смеси 1200 *г* льда и 720 *мл* воды выделяют **I**, выход 63%, т. пл. 92,5—94° (из абс. сп.-хлф.-петр. эф.). Кипячением 4 дня 5 *г* **I** в 20 *мл* абс. спирта получен диэтиловый эфир **VI**, выход 67%, т. кип. 213°/751 *мм*, n_D^{20} 1,4156. Кипячением 49,5 часа 5 *г* **I** с 25 *мл* CH_3OH получают диметиловый эфир **VI**, выход 53%, т. кип. 195°/760 *мм*, т. пл. 17—18°, n_D^{20} 1,4145; при кипячении 15 *г* **I** в 25 *мл* CH_3OH 4,8 часа получают продукт присоединения CH_3OH, выход 39%, т. пл. 109—110° (из бзл. или хлф.), быстро разлагается водн. щелочами. При восстановлении 14 час. 1 *г* **I** в присутствии 75 *мг* Pt (из PtO_2) в 15 *мл* безводн. диоксана получают **IV**, выход 39%. При слабом нагревании **I** с 4-пиколином дает янтарный ангидрид (выход 65%) и NO (выход 93%). 21,8 ммоля **I** добавляют к 21,2 ммоля

фенола в 4 *мл* конц. H_2SO_4 при 0°, осторожно нагревают за 2,25 часа до 15°, отгонкой с паром выделяют *о*-нитрофенол, выход 13%, а из остатка — 2,4-динитрофенол. Р-цией 46,3 ммоля нитрогуанидина и 12,8 ммоля фенола в 10 *мл* конц. H_2SO_4 получают пикриновую к-ту. К 22,8 моля 96%-ной HNO_3 при 0—5° добавляют 8,47 моля III, удаляют окислы азота продуванием воздуха и при —3° вносят 1,7 моля V; через 4 часа при 16° и 48 час. при 6° получают II, выход 71%, т. пл. 202—209° (разл., из хлф.). Кипячением 3 часа 25 *г* II с 250 *мл* абс. спирта, удалением спирта в вакууме, добавлением 150 *мл* C_6H_6 и 75 *мл* изооктана выделяют продукт присоединения спирта, выход 91%, т. пл. 101—103,5° (из бзл.-CCl_4), продукт присоединения II с $C_6H_5CH_2OH$, выход 91%, т. пл. 116—117,5° (из бзл.-изооктана). При восстановлении 7,2 *г* II посредством 7,1 *г* $LiAlH_4$ в эфире получают VII, выход 52%, т. пл. 61—65° (из эф.). В. И.

32439. О конденсации 2-иод-3,5-динитродифенила с натрийацетоуксусным эфиром. Захир, Каккер (A note on the condensation of 2-iodo-3 : 5-dinitrodiphenyl with sodio-acetoacetic ester. Zaheer S. H., Kacker I. K.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 7, 491 (англ.)

При конденсации 2-галоген-3,5-динитродифенилов (I) с Na-ацетоуксусным эфиром (II) в отсутствие р-рителя (J. Chem. Soc., 1946, **23**, 380) с кол-вами I, превышающими 5—6 *г*, происходят взрывы. Точно также 2-иод-3,5-динитродифенила (III) не следует брать больше 5—6 *г*. С 0,15 моля III и 0,3 моля II р-ция (начинается при 90—95°) сопровождается воспламенением даже при отсутствии следов Na и эфира и проведении р-ции в атмосфере N_2. Е. Ф.

32440. Восстановление нитробензола и его производных. I. Восстановление нитробензола ферросилицием в щелочной среде. Иида (ニトロベンゼンおよびその秀導體の還元に關する研究.第 1 報.ニトロベンゼンのアルカリ性ケイ素鉄還元. 飯田 弘 忠), 工業 化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 11, 906—908 (япон.)

10 *г* $C_6H_5NO_2$ смешивают с 40—200 *г* 20—40%-ного р-ра NaOH и 7—12 *г* ферросилиция (I) (какого-либо из трех сортов с содержанием Si 46, 48 и 52%) и нагревают при ~100° при перемешивании 4,5—7 час. Максим. выход $C_6H_5NH_2$, полученного после перегонки с паром, составляет 5,8 *г* при использовании 8 *г* I (46% Si), 100 *г* 40%-ного NaOH и восстановлении 6 час. При добавлении 20 *г* $Ca(OH)_2$ к вышеуказанной смеси при использовании 20 *г* I (48% Si) получено 1,6 *г* $C_6H_5NH_2$; в этом случае предпочтительнее большее разбавление. Рассмотрено также получение гидразобензола.

Chem. Abstrs, 1955, 49, 6858. Katsuya Inouye.

32441. Восстановление нитробензола и его производных. II. Синтез гидразобензола восстановлением при помощи железо-алюминиевого сплава. Иида, Фусэ (ニトロベンゼンおよびその誘導體の還元に關する研究.第 2 報.鉄. アルミニウム合金還元によるヒドラゾベンゼンの合成. 飯田弘忠, 布施昭三玖), 工業化學雜誌、Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 12, 964—966 (япон.)

Исследовалось восстановление нитробензола (I) в р-ре NaOH в гидразобензол (II) при помощи сплава Fe-Al. Небольшим кол-вом сплава Fe-Al (85 — 95°, до 7 час.) можно восстановить I в II с выходом 85% и более. По методу Курнакова и других (Z. anorg. Chem., 1920, **210**, 125) изготовлено пять сплавов Fe-Al с содержанием Al (в %): 66 (А); 58 (Б); 52 (В); 46 (Г); 38 (Д). Сплавы кроме того содержали: Si 0,06—0,12%; C 0,03—0,06%; Mn 0,01—0,02%; P и S 0,01% и менее. В разб. щелочи, несмотря на выделение H_2, р-ция не идет. Оптимальная конц-ия NaOH 50%, побочно образуется анилин. Необходимое кол-во сплава уменьшается по мере увеличения содержания Fe. Для полного восстановления 10 *г* I до II необходимо (указан сплав в *г*): А 11, Б 10, В 9, Г 8, Д 10. Малое содержание Al в сплаве ведет к замедлению р-ции с NaOH. Увеличение содержания Fe уменьшает выход с 93% (сплав А) до 85% (сплав Д), а кол-во анилина соответственно увеличивается: 0,3 *г* с А; 0,7 *г* с Б; 0,9 *г* с В; 1 *г* с Г; 1,2 *г* с Д. Повидимому причиной побочного образования анилина является Fe в сплаве. В. И.

32442. Порошок цинка в щелочном восстановлении нитробензола в гидразобензол. Тадзима, Сасуга (アルカリ性溶液においてニトロベンゼンを還元してヒドラゾベンゼンを製する ときに 使用する亜鉛末について. 田島義雄. 貴家恕夫), 工業 化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 2, 116—118 (япон.)

Исследования с помощью электронного микроскопа Zn-пыли, приготовленной различными методами и использованной для восстановления $C_6H_5NO_2$, показали, что величина и форма частиц оказывает незначительное влияние. Исследовали отношения между содержанием примесей (Pb, Fe, Cd) в Zn-пыли и выходом гидразобензола. Присутствие Fe заметно мешает восстановлению, в то время как Pb (до 2,5%) скорее повышает выход и подавляет действие Fe; Cd не влияет на р-цию.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 17, 11577 e. K. J.

32443. Эффект некоторых металлов при восстановлении *о*-нитроанилина в *о*-фенилендиамин цинковой пылью в щелочной среде. Тадзима (アルカリ性溶液において亜鉛末を用いて*o*-ニトロアニリンから*o*-フェニレンジアミンを還元合成する時の二, 三金屬の影響について. 田島義雄), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 2, 122—123 (япон.)

Zn-пыль помещали в р- р $NiSO_4$, $CoCl_2$ или $Pb(OOCCH_3)_2$ и затем отделяли и сушили. Исследовалось востановление *о*-нитроанилина этой Zn-пылью с различным содержанием примесей, указанных выше. Опыты показали, что Ni или Co в конц-ии ~0,03% уменьшают время р-ции, в то время как наличие Pb до конц-ии ~0,15% ускоряет р-цию (см. пред. реф.)

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 17, 11577. Katsuya Inouye.

32444. Получение алкиланилинов. Николенко Л. Н., Бабиевский К. К., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 12, 2231—2234

Получены гомологи анилина, содержащие в нормальной боковой цепи от 2 до 18 С-атомов, восстановлением 4-$RCOC_6H_4NH_2$ (I) амальгамированным Zn и HCl (к-той). 0,2—0,5 моля RCOCl в 200—300 *мл* C_6H_5Cl и 0,25—0,6 моля безводн. $AlCl_3$ перемешивали 1 час при 20° и 1 час при 100°, выделены 4-$RCOC_6H_4Cl$ (II) (перечисляются R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С и т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона в °С): *н*-C_5H_{11}, 77, 136/3, 50—50,5, 159—159,5; *н*-C_7H_{15}, 76,3, 192,5/15, 57,5. 146,5; *н*-$C_{11}H_{23}$, 99,2, 215/15, 57.5—58, 105,7; *н*-$C_{13}H_{27}$, 97,5, 230/5, 63,5—64, 108—108,5; *н*-$C_{17}H_{35}$, 97, —, 73—73,5, 101—101,2. Смесь 0,08—0,1 моля II, 300 *мл* 30%-ного водн. р-ра NH_3 и 0,024—0,03 моля CH_2Cl_2 нагревалась в автоклаве (6 час., 250—270°, перемешивание), выделены I (перечисляются R, выход в %, т. пл. в °С и т. пл. ацетильных производных в °С): *н*-C_5H_{11}, 97,7, 70—70,5, 109—109,5; *н*-C_7H_{15}, 92,5, 105,7—106, 129,8—130; *н*-$C_{11}H_{23}$, 95, 102,8—103, 112,2; *н*-$C_{17}H_{35}$, 97, 106—106,4. 116,5. К 20—30 *г* амальгамированного Zn, 250 *мл* 50%-ного спирта и 100 *мл* конц. HCl прибавляли 10—14 *г* I и смесь кипятили до растворения всего Zn, добавляя через каждые 2 часа по 20 *мл* конц. HCl. Получены *n*-$RC_6H_4NH_2$ (перечисляются R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С (из CH_3OH): C_2H_5, 28,1, 216,5, —; C_6H_{13}, 37,1, 145—146/15, —; C_8H_{17}, 41,4, 138—140/5, —; $C_{12}H_{25}$, 50,6, 211—212/10, 41,5—42; $C_{18}H_{37}$, 77,8 —; 56,5—57

(т. пл. ацетильного производного 99—99,5°). Строение **II** подтверждено синтезом оксима ундецил-(4-хлорфенил)-кетона, т. пл. 37,5—38° (из CH_3OH), который перегруппировался по Бекману в 4-хлоранилид лауриновой к-ты. В. С.

32445. Противотуберкулезные вещества. IX. Некоторые аллил- и пропенилпроизводные *м*-аминофенола. Будешинский З., Рочкова Е., Сб. чехосл. хим. работ, 1954, **19**, № 5, 966—975 (рез. англ.)

См. РЖХим, 1956, 9765.

32446. К вопросу о природе первичных продуктов взаимодействия аминов с азотистой кислотой. Степанов Б. И., Винников Е. А., Лисицына Е. С., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 9, 1794—1798

Первичными продуктами р-ции ароматич. аминов (анилин, *о*, *м*- и *п*-толуидины, этил- и диэтиланилины, α-нафтиламин) с HNO_2 являются амин-нитриты: $[RNH_3]^+(NO_2)^-$, $[RRNH_2]^+(NO_2)^-$ и $[RR'R''NH]^+(NO_2)^-$, что доказывается взаимодействием этих солей с CH_2N_2 с колич. образованием CH_3ONO и исходного амина. К охлажд. до —18° смеси 20 *мл* эфира и 1,5 *г* $NaNO_2$ в 3 *мл* воды приливают охлажд. до —10° р-р 2 *г* $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ в 5 *мл* воды, выпавший анилин-нитрит извлекают эфиром и прибавляют эфирный р-р CH_2N_2. С. В.

32447. Превращание *п*-диметиламинотрифенилаллиловых красителей под влиянием кислот. II. Образование димеров. Образующимся веществам, включая и углеводород, первый член ряда, получаемый при аналогичной димеризации трифенилаллилового спирта, приписывается строение типа циклобутана. Дюфресс, Этьен, Гоффине (Transformation par les acides des colorants triphénylallyliques *p*-diméthylaminés w. II. Leur duplication. Constitution cyclobutanique des corps résultants, y compris celle de l'hydrocarbure tête de la série, formé par duplication similaire de l'alcool triphénylallylique simple. Dufraisse Charles, Étienne André, Goffinet Bernard), C. r. Acad. sci., 1954, **238**, № 8, 861—864 (франц.)

Если на *п*-диметиламинотрифенилаллиловые спирты $R(R')COHCH=CH(R'')$ (**Ia — д**) действовать сильными к-тами ($H_2SO_4 + CH_3COOH$) не при нагревании, а при ~ 20°, то вместо образования красителей (C. r. Acad. sci., 1952, **234**, 22) происходят более глубокие изменения, сопровождаемые конденсацией 2 молекул в результате дегидратации. Полученные аминированные димеры — твердые, стойкие в-ва $R(R^1)C=CCHR^2C(=CR^3R^4)CHR^5$ (**IIa — д**), часть которых (**IIa — в**), полученных из **Ia — в** соответственно, при продолжительном кипячении с CH_3COOH не изменяется, тогда как другие (**IIг, д из Iг, д**) на 50% превращаются обратно в исходные красители. Для **IIa — д** предложено строение типа циклобутана, которое доказывается фенилированием эфира дифенилциклобутандикарбоновой к-ты и дегидратацией полученного диола; продукт р-ции идентичен с продуктом, образующимся при дегидратации 1,1,3-трифенилаллилового спирта. Строение **II** доказано встречным синтезом действием *п*-диметиламинофениллития на метиловый эфир α-труксиловой к-ты с последующей дегидратацией полученного продукта. Таким образом, описываемые димеры являются симметричными поли-(*п*-диметиламино)-*бис*-бензгидрилидендифенилциклобутанами. Получены следующие **II** (приведены значения $R - R^5$, т. пл. в °C и исходный **I**): **IIa**, $R = R^2 = R^4 = R^5 = C_6H_5$, $R^1 = R^3 = C_6H_4N(CH_3)_2$, 171—172, **Ia**, $R = R'' = C_6H_5$, $R' = C_6H_4N(CH_3)_2$; **IIб**, $R = R^1 = R^3 = R^4 = C_6H_5$, $R^2 = R^5 = C_6H_4N(CH_3)_2$, 212—213, **Iб**, $R = R' = C_6H_5$, $R'' = C_6H_4N(CH_3)_2$; **IIв**, $R = R^4 = C_6H_5$, $R^1 = R^2 = R^3 = R^5 = C_6H_4N(CH_3)_2$, 199—200, **Iв**, $R = C_6H_5$, $R' = R'' = C_6H_4N(CH_3)_2$; **IIг**, $R^2 = R^5 = C_6H_5$, $R = R^1 = R^3 = R^4 = C_6H_4N(CH_3)_2$, 238—239, **Iг**, $R = R' = C_6H_4N(CH_3)_2$, $R'' = C_6H_5$; **IIд**, $R = R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = C_6H_4N(CH_3)_2$, 264—265; **Iд**, $R = R' = R'' = C_6H_4N(CH_3)_2$. Н. С.

32448. Синтез диаминосалицила и некоторых его производных. Берендс, Вайсвисс, Мюлдер (Synthesis of di-amino-salicil and some of its derivatives. Berends W., Waisvisz J. M., Mulder A. K. J.), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 10, 1323—1342 (англ.)

С целью получения в-в антибактериального действия синтезированы амино- и аминобромпроизводные салицила (2,2′-диоксибензила). При окислении 4-нитро-2-метокситолуола (**I**) воздухом в метанольном KOH получен 2,2′-диметокси-4,4′-динитродибензил (**II**), который при бромировании дал 2,2′-диметокси-4,4′-динитро-α, β-дибромдибензил (**III**). Из **III** дейсвием CH_3COOAg и $(CH_3CO)_2O$ получен диацетат 2,2′-диметокси-4,4′-динитрогидробензоина (**IV**), омыленный в кислой среде в 2,2′-диметокси-4,4′-динитрогидробензоин (**V**). Последний окислен действием HNO_3 в 2,2′-диметокси-4,4′-динитробензил (**VI**), из которого после деметилирования получен 2,2′-диокси-4,4′-динитробензил (**VII**). Каталитич. гидрированием **VII** превращен в 2,2′-диокси-4,4′-диаминобензил (**VIII**). При бромировании **VIII** образует только 2,2′-диокси-3,5,3′,5′-тетрабром-4,4′-диаминобензил (**IX**); действием Br_2 на N,N′-диацетильное производное **VIII** (**X**) получен 2,2′-диокси-4,4′-диацетамидо-5,5′-дибромбензил (**XI**), омыленный в 2,2′-диокси-4,4′-диамино-5,5′-дибромбензил (**XII**). Строение **IX** доказано превращением в 3,5-дибром-4-аминосалициловую к-ту (**XIII**) и далее в 3,5-дибром-4-этоксисалициловую к-ту (**XIV**) и в 3,5-дибромсалициловую к-ту (**XV**). Строение **XII** подтверждено окислением в 4-амино-5-бромсалициловую к-ту (**XVI**), которая синтезирована бромированием 2-ацетокси-4-ацетамидобензойной к-ты (**XVII**) с последующим омылением. Из **XVI** дезаминированием получена 5-бромсалициловая к-та. Для повышения растворимости в воде из **IX** получен 2,2′-*бис*-(β-диэтиламиноэтокси)-3,5,3′,5′-тетрабром-4,4′-диаминобензил (**XVIII**). При изучении других вариантов синтеза **VIII** каталитич. гидрированием **IV** превращен в диацетат 2,2′-диметокси-4,4′-диацетамидогидробензоина (**XIX**), из которого омылением получен 2,2′-диметокси-4,4′-диацетамидогидробензоин (**XX**). Окисление **XX** привело только к 2-метокси-4-ацетамидобензальдегиду. При попытках щел. гидролиза **IV** в ацетоне образовался 2-метокси-4-нитробензальацетон (**XXI**) как продукт конденсации 2-метокси-4-нитробензальдегида (**XXII**) с ацетоном. При щел. гидролизе **IV** без ацетона выделен **XXII**, а также, вероятно, 3,3′-диметокси-4,4′-диформилазоксибензол (**XXIII**). Через смесь 25 *г* мелко растертого **I** и 500 *мл* 33%-ного р-ра KOH в CH_3OH при взбалтывании пропускали воздух со скоростью 1,25 *л/мин*; через 4 часа осадок отделяют выход **II**, 60—90%, т. пл. 178—181°. К кипящему р-ру 20 *г* **II** в 400 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют по каплям р-р Br_2 в лед. CH_3COOH; получен **III**, выход 70—80%, т. пл. 243—244° (из лед. CH_3COOH). Смесь 25 *г* **III**, 18,7 *г* CH_3COOAg и 400 *мл* лед. CH_3COOH кипятили 12 час., из фильтрата выпало 9 *г* моноацетата (т. пл. 214—220°), который, вместе с остатком от отгонки р-рителя из маточного р-ра, кипячением с $(CH_3CO)_2O$ (6 час.) превращен в **IV**, выход 60%, т. пл. 196—203° (из сп.). При кипячении (2 часа) 1 *г* **IV** со смесью 25 *мл* конц. HCl и 75 *мл* спирта образуется **V**, выход 96%, т. пл. 235—236°. 100 *г* **V** и 2 *л* 12 н. HNO_3 кипятят 1 час, получен **VI**, выход 80%, т. пл. 185—187° (из лед. CH_3COOH). Из **VI** и *о*-фенилендиамина

получен 2,3-*бис*-(2-метокси-4-нитрофенил)-хиноксалин, т. пл. 245—255° (разл.; из сп.). Смесь 100 *г* **VI**, 360 *г* $C_5H_5N \cdot HCl$ и 1,5 *л* $C_5H_{11}OH$ кипятят 55 час.; после удаления р-рителя в вакууме из остатка извлечен $CHCl_3$ **VII**, выход 25%, т. пл. 203—206° (из дихлорэтана). При гидрировании 10 *г* **VII** (700 *мл* спирта, 1,2 *г* PtO_2, 30 мин.) образовался **VIII**, выход 71,5—76%, т. разл. ~ 270° (из водн. ацетона); дегидразон, т. пл. 239—240° (из сп.); **X**, т. пл. 273—275° (разл.; из сп.). Р-р 2,3 *г* Br_2 в 25 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют при 20° к р-ру 2 *г* **VIII** в 800 *мл* лед. CH_3COOH, осадок (1,9 *г*) бромгидрата **VIII** отфильтровывают, из фильтрата выделено 2,3 *г* **IX**, т. разл. 280° (из бутанола). Из 2,6 *г* **X** и 2,34 *г* Br_2 в лед. CH_3COOH при 40—50° получен **XI**, выход 3,8 *г*, т. пл. 270° (из бутанола). При кипячении (2,5 часа), 250 *мг* **XI**, 50 *мл* спирта и 10 *мл* конц. HCl образуется **XII**, выход 180 *мг*, т. разл. 268—271° (из бутанола). Действием 20 *мл* 30%-ной H_2O_2 в 125 *мл* 1 н. NaOH (при т-ре ниже 50°) на 2,5 *г* **IX** получено 750 *мг* **XIII**, т. пл. 215—230° (из разб. CH_3COOH). При диазотировании **XIII** в спирт. H_2SO_4 с последующим кипячением (30 мин.) образуется **XIV**, т. пл. 196—197° (из воды). К смеси 250 *мг* $NaNO_2$, 100 *мл* конц. H_2SO_4 и 75 *мл* 30%-ной фосфорноватистой к-ты при $\leqslant 0°$ прибавлен р-р 933 *мг* **XIII** в 100 *мл* лед. CH_3COOH; получено 416 *мг* **XV**, т. пл. 225°. Из **XII** в условиях, аналогичных окислению **IX**, получена **XVI**, т. пл. 185—186° (из водн. сп.). При бромировании 9,48 *г* **XVII** в лед. CH_3COOH при 80° образуется, повидимому, 4-ацетамидо-5-бромсалициловая к-та, выход 6,38 *г*, т. пл. 226,5—228,5° (из водн. сп.), которая кипячением (1 час) с 1,3 н. HCl превращена в **XVI**, выход 60%. Р-р 5 *г* **IX** в 160 *мл* 10%-ного спирт. р-ра KOH взбалтывали 2 часа, отделен осадок K-соли (4,6 *г*); к водн. р-ру K-соли прибавлен р-р $AgNO_3$; 2,4 *г* полученной Ag-соли кипятят 2 часа с р-ром 2 *мл* диэтиламиноэтилхлорида в 100 *мл* C_6H_6; получено 763 *мг* **XVIII**, т. пл. 147—150° (из бзл.). Из 0,01 моля **IV** гидрированием в $(CH_3CO)_2O$ (0,5 *г* PtO_2, 20°), получен **XIX**, выход 2,2 *г*, т. пл. 245—247° (из водн. сп.). Действием 1 н. NaOH в спирте при 20° **XIX** превращен в **XX**, выход 97%, т. пл. 235—236°. К р-ру 1 ммоля **IV** в 90 *мл* ацетона прибавляют 10 *мл* 1 н. NaOH; смесь взбалтывали 4 часа при 20°; после нейтр-ции и упаривания в вакууме в CO_2 досуха выделено 35 *мг* **XXI**, т. пл. 154—157°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 258—260°. Смесь 2 *г* **IV**, 250 *мл* CH_3OH и 25 *мл* 1 н. NaOH кипятят 2 часа при пропускании H_2; при охлаждении выделяется **XXIII**, выход 418 *мг*, т. пл. 216—218° (из сп.); бисфенилгидразон, т. пл. 196—197° (из сп.). Из маточного р-ра после упаривания досуха выделен **XXII**. Для синтеза **XXII** 50 *г* CrO_3 медленно прибавляют при $\leqslant 10°$ к 20 *г* 2-метокси-4-нитротолуола, 300 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 50 *мл* конц. H_2SO_4; после выливания в воду выделено 13,5 *г* неочищ. диацетата **XXII**, который кипятили 1 час с 30 *мл* 50%-ного спирта и 1,5 *мл* конц. H_2SO_4; получен **XXII**, т. пл. 120—122° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 280—282° (из сп.-этилацетата). Сняты УФ-спектры (в сп.) **IV**, **VI — IX**, **XII**, **XXI**, **XXII** и **XXIII**. А. Б.

32449. Противотуберкулезные соединения ряда бифенила. I. Алкиловые эфиры 4-амино-4′-оксибифенила. Иванов, Панайотов (Съединения с противотуберкулозно действие от групата на бифенила. I. Алкилови етери на 4-амино-4′-оксибифенила. Иванов Ч. П., Панайотов Ив. М.), Изв. Хим. ин-т. Българ. АН, 1955, **3**, 155—170 (болг.; рез. русс., англ.)

С целью исследования противотуберкулезной активности р-цией эквимолярных кол-в 4-ацетамидо-4′-оксидифенила (**I**), иодистых или бромистых алкилов и в р-ре KOH в 70%-ном спирте (7 дней, ~ 20°) синтезированы следующие эфиры **I** (приведены алкил, выход в %, т. пл. в °C из 70%-ного C_2H_5OH): метил (**а**) 94,6, 208—209, этил (**б**) 94,3, 210—210,5, *н*-пропил (**в**), 74, 206,5—207, *н*-бутил (**г**) 43,1, 199,5—200 *н*-амил (**д**), 74,6, 190,5—191 и *н*-гексил (**е**) 69,5, 181,5—182. Эфиры **I** гидролизованы (кипячение 6 час. с спирт. KOH) в соответствующие эфиры 4-амино-4′-оксидифенила (**II а—е**): **а**, т. пл. 146,5—147° (из CH_3OH); **б**, 143,5—144° (из петр. эф.); **в**, 99—99,3° (из водн. CH_3OH); **г**, 93,5—94° (из CH_3OH); **д**, 90—90,5° (из петр. эф.); **е**, 88,5—89° (из петр. эф.). Нагреванием (5 час., 100°) смеси 0,001 моля **IIа** или **IIг** и 0,2 *г* формальдегидсульфоксилата-Na в 0,5 *л* воды получены Na-сульфоксилаты **IIа**, выход 0,111 *г*, т. пл. 160—244° (из воды), и **II г**, т. пл. 230—260° (из воды). Д. В.

32450. Противотуберкулезные соединения ряда бифенила. II. Алкиловые эфиры и гидразид 4-аминобифенил-4′-карбоновой кислоты. Иванов, Панайотов (Съединения с противотуберкулозно действие от групата на бифенила. II. Алкилови естери и хидразид на 4-аминобифенил-4′-карбоновата киселина. Иванов Ч. П., Панайотов Ив. М.), Изв. Хим. ин-т. Българ. АН, 1955, **3**, 171—182 (болг.; рез. рус., англ.)

Более подробное изложение ранее опубликованной работы (см. РЖХим, 1955, 37246). В. З.

32451. Противотуберкулезные вещества. VIII. Получение 2-карбокси- и 2-аминоанетола. Будешинский З., Шваб А., Сб. чехосл. хим. работ, 1954, **19**, № 5, 959—965 (рез. англ.)

См. РЖХим, 1955, 37243.

32452. Реакции соединений, содержащих активные метиленовые группировки с арилдиазониевыми солями. I. Получение 1-арил-4-арилгидразоно-3-карбэтоксипиразолонов из этилового эфира моноацетилянтарной кислоты и механизм реакции. Ясуда (活性Methylene 化合物とAryldiazonium 鹽との反應 第一報. Ethyl Monoacetylsuccinate より 1-Aryl-4-Arylhydrazono-3-Carbethoxypyrazolones の生成及びその反應機構について. 保田平之介), 科學研究所報告, Кагаку кэнкюсё хококу, Repts. Scient. Res. Inst., 1954, **30**, № 3, 199—205 (япон.)

При действии на $CH_3COCH(COOC_2H_5)CH_2COOC_2H_5$ (**I**) $C_6H_5N_2Cl$, *n*-$CH_3OC_6H_4N_2Cl$ или *м*-$ClC_6H_4N_2Cl$ в условиях р-ции Япп-Клингемана образуются соответственно 1-фенил-4-фенилгидразоно-3-карбэтоксипиразолон (**II**), 1-(*n*-анизил)-4-(*n*-анизилгидразоно)-3-карбэтоксипиразолон (**III**) и 1-(*м*-хлорфенил)-4-(*м*-хлорфенилгидразоно)-3-карбэтоксипиразолон (**IV**); в случае $C_6H_5N_2Cl$ наряду с **II** выделено немного фенилозазона диэтилового эфира дикетоянтарной к-ты (**V**). При р-ции между **I** и *n*-$CH_3C_6H_4N_2Cl$ образуются 1-(*n*-толил)-4-(*n*-толилазо)-3-карбэтоксипиразолон (**VI**) и побочно *n*-толилгидразон диэтилового эфира щавелевоуксусной к-ты (**VII**). При нагревании **VI** превращается в 1-(*n*-толил)-4-(*n*-толилгидразоно)-3-карбэтоксипиразолон (**VIII**). Обсуждается механизм образования указанных продуктов. Р-р 5 *г* **I** в 10 *мл* спирта и 1 *г* NaOH в 3 *мл* воды оставили на ~12 час., добавили 150 *мл* воды и затем небольшими порциями $C_6H_5N_2Cl$ (из 4,1 *г* анилина) и 15 *г* кристаллич. CH_3COONa, выделившийся при стоянии осадок **II** отделяют, выход 1,7 *г*, т. пл. 152—153° (из сп.) и 0,5 *г* **V**, т. пл. 136—139°. Аналогично получены из 5 *г* **I** — 3 *г* **III**, т. пл. 175—176° (из CH_3COOH), 4 *г* **IV**, т. пл. 157—158° (из бзл.-CH_3OH), 0,8 *г* **VI**, т. пл. 128—129° (из CH_3OH), и 0,5 *г* **VII**, т. пл. 99—100° (из CH_3OH). **VI** нагревают при 130°, затем при 150° и получают **VIII**, т. пл. 145—146° (из CH_3OH). **II**, **V**, **VII** и **VIII** идентифицированы сравнением с образцами, полученными известными способами. Л. Я.

32453. Получение некоторых *бис*-формазанов и *бис*-тетразолиевых солей. Зейлер, Шмид (Notiz über die Herstellung einiger *Bis*-formazane und *Bis*-

tetrazoliumsalze. Seiler H., Schmid H.), Helv. chim. acta, 1954, **37**, № 1, 1—6 (нем.)

Описаны *бис*-формазаны (I а—д), общей ф-лы $R[-N=NC(C_6H_5)=NNHC_6H_5]_2$ и соответствующие им *бис*-тетразолиевые соли общей ф-лы $R[-N=NC(C_6H_5)=N-NC_6H_5]_2^+ 2X^-$ (**II** а—д). **I** получены сочетанием фенилгидразона бензоилмуравьиной к-ты (**III**) с бисдиазотированными диаминами в пиридиново-спирт. р-ре, сопровождающемся отщеплением CO_2; р-ры их в органич. р-рителях окрашены от красного до фиолетового цвета; при стоянии (р-р в C_6H_6, 4 дня, в темноте) происходит изменение характера УФ-спектра, что связано с *цис-транс*-изомерией. Дегидрированием **I** действием $(CH_3COO)_4Pb$ в $CHCl_3$ получены **II**, выделенные в большинстве случаев в виде трудно растворимых иодидов. К 5,3 *г* **III** в 100 *мл* спирта и 15 *мл* пиридина при 0° приливают р-р бисдиазосоединения (из 2,12 *г* *о*-толидина, 4,6 *мл* конц. HCl, 16 *мл* воды и 1,4 *г* $NaNO_2$ в 6 *мл* воды),

Iа R'=CH_3
Iб R'=OCH_3
Iв R'=H

перемешивают 1 час, осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат, экстрагируют C_2S_2, экстракт упаривают, петр. эфиром осаждают 2,7 *г* **Iа**, т. пл. 241° (разл.), 1 моль **Iа** в 30 *мл* $CHCl_3$ окисляют 1,42 *г* $(CH_3COO)_4Pb$ (20°), упаривают в вакууме, остаток дважды промывают абс. спиртом, пропусканием сухого HCl-газа осаждают $PbCl_2$, фильтрат упаривают в вакууме, хлоргидрат (в виде масла) суспендируют в воде, добавлением 1,7 *мл* 30%-ного KJ осаждают **IIа** (X = J), выход 0,85 *г*, т. пл. 216,5° (разл., из ацетона $+CH_3OH$). Аналогично получают следующие **I** и **II** (указаны **I**, т. пл. в °C, **II**, X, т. пл. в °C): **Iб**, 236 (разл., из CS_2 + петр. эф.), **IIб**, J, 235 (разл., из CH_3OH-ацетона); **Iв**, 219—220 (разл., из CS_2-петр. эф.), **IIв**, Cl, 219 (разл.); **Iг**, R=4,4′-($-C_6H_4NHCSNHC_6H_4-$), 186,5—187 (из C_6H_5Cl), **IIг**, J, 218—219 (разл.; из абс. сп.); **Iд**, R=4,4′-($-C_6H_4SOC_6H_4-$), 197—199 (из ацетона-CH_3OH), **IIд**, J, 185 (разл.; из ацетона CH_3OH). **II** проявляют курареподобные свойства при испытании на мышах. Приведены кривые УФ-спектров **II** в спирте.

Ц. Г.

32454. 2,4,6-трииодфенилизоцианат как реагент на окси- и аминогруппы. Джонсон (2 : 4 : 6-triiodophenyl isocyanate as a reagent for hydroxy-and amino-groups. Johnson John D. A.), J. Chem. Soc., 1955, Oct., 3322—3324 (англ.)

2,4,6-трииодфенилизоцианат (**I**) с рядом спиртов образует уретаны (**II**), а с аминами, в том числе с этаноламином (**III**) — N,N′-производные мочевины (**IV**). **II** и **IV** в большинстве случаев кристалличны. **I** не удалось использовать для выделения спиртов, входящих в состав пчелиного воска ввиду трудности отделения образующихся **II** от эфиров и углеводородов воска. Спирт или амин (небольшой избыток) прибавляют к **I** (0,5 *г*) в горячем бензине (30 *мл*, т. кип. 60—80°), нагревают еще 1 час, получают **II** или **IV** (если необходимо, р-р концентрируют). (—)-ментол (**V**) дает **II** только при более длительном нагревании. Для борнеола (**VI**), $(C_6H_5)_2CHOH$ (**VII**), $CH_3CH(OH)COOC_2H_5$ (**VIII**), октанола-2, 1-фенилэтанола и фенола (**IX**) необходимо нагревание при 150° без р-рителя. Простейшие гликоли и $(C_6H_5)_2NH$ (**X**) легко взаимодействуют с **I** лишь без р-рителя. Диэтиленгликоль (**XI**) в бензине (100—120°) при 100° дает диуретан. С третичными спиртами производные не получены. Приведены исходные спирт или амин, т. пл. в °C **II** или **IV** (из бзн., т. кип. 60—80, 80—100 или 100—120°): CH_3OH, 209; C_2H_5OH, 194: *н*-C_3H_7OH, 162; *изо*-C_3H_7OH, 180; *н*-C_4H_9OH, 151; *изо*-C_4H_9OH, 140; *н*-$C_5H_{11}OH$, 120; $C_7H_{15}OH$, 105; *н*-$C_8H_{17}OH$, 107; $C_9H_{19}OH$, 105; *н*-$C_{10}H_{21}OH$, 108; *н*-$C_{12}H_{25}OH$, 112; *н*-$C_{16}H_{33}OH$, 108; $(C_2H_5)_2CHCH_2OH$, 77; $C_6H_5CH_2OH$, 175; $C_6H_5CH_2CH_2OH$, 170; $C_6H_5(CH_2)_3OH$, 135; $CH_3OCH_2CH_2OH$, 146; $C_2H_5OCH_2CH_2OH$, 142; *п*-$CH_3OC_6H_4CH_2OH$, 176; $(CH_3)_2NCH_2CH_2OH$, 115, $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OH$, 131; $OCH_2CH_2CH_2CHCH_2OH$, 137; $CH_2=CHCH_2OH$, 178; $C_6H_5CH=CHCH_2OH$, 190; $C_2H_5CH(CH_3)OH$, 161; $C_6H_{13}CH(CH_3)OH$, 98 (из водн. сп.); $C_6H_{11}OH$, 145; $C_6H_5CH(CH_3)OH$, 179 (из водн. пиридина (П)); **VI**, 171; **V**, 143, **VII**, 195 (из сп.); **VIII**, 154; **IX**, 181; **XI**, 222 (разл.; из анизола); CH_3NH_2, 285—290 (разл.; из П); $C_6H_5NH_2$, >271 (из П); *п*-$C_2H_5OC_6H_4NH_2$, 277 (разл.; из П), *о*-$NH_2C_6H_4COOCH_3$, >285 (из C_4H_9OH); морфолин, 262 (из сп.); пиперидин, 205 (из сп.); $(C_2H_5)_2NH$, 163 (из водн. сп.); **X**, 210 (из водн. сп.); **III**, 260 (из C_4H_9OH). Пропускают 6 час. $COCl_2$ через р-р 177 *г* 2,4,6-трииоданилина в 2124 *мл* толуола при ~100°, оставляют на 12 час., нагревают еще 3 часа, отгоняют $COCl_2$ и ~1250 *мл* толуола (под конец в вакууме), упариванием фильтрата досуха выделяют **I**, который перекристаллизовывают из 2,8 *л* петр. эфира, выход 79%, т. пл. 129°.

Е. Ф.

32455. Исследование в области синтеза антималярийных препаратов. Бигуанидины. Аврам, Трандафиреску, Лауфер (Cercetări în domeniul sintezei unor produși antimalaricibi—guanidinele. Avram Marieta, Trandafirescu G., Laufer J.), Rev. chim., 1955, **6**, № 6, 274—279 (рум.)

Производство палудрина (хлоргидрата 1-*п*-хлорфенил-5-изопропилбигуанидина) осуществляется конденсацией $(CH_3)_2CHNH_2 \cdot HCl$ с дицианимином натрия (**I**) с последующей конденсацией полученного изопропилциангуанидина с *п*-$ClC_6H_4NH_2 \cdot HCl$. **I** получают из Na_2CN_2 и ClCN, приводится схема произ-ва и детали, касающиеся условий проведения р-ций и технологии произ-ва.

Г. В.

32456. Исследования органических соединений серы. I. Тиоформилфенилгидразин. Сато, Ота (Studies on organic sulfur compounds. I. Thioformyl phenylhydrazine. Sato Tadashi, Ohta Masaki), Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, **27**, № 9, 624—627 (англ.)

Взаимодействием HCSSK с фенилгидразином (**I**) получен $C_6H_5NHN=CHSH$ (**II**). Из **II** и C_2H_5J синтезирован $C_6H_5NHN=CHSC_2H_5$ (**III**), который при действии анилина (**IV**) превращается с отщеплением C_2H_5SH в $C_6H_5NHN=CHNHC_6H_5$. При р-ции **II** с C_6H_5COCl (**V**) образуется $C_6H_5N(COC_6H_5)N=CHSH$ (**VI**) или $C_6H_5N(COC_6H_5)N=CHSCOC_6H_5$ (**VII**). Из **VI** и **IV** образуется $C_6H_5N(COC_6H_5)NHCOC_6H_5$ (**VIII**), тогда как **VII** не реагирует с **IV**. Из **II** и CH_3COCl получено только моноацетильное производное $C_6H_5N(COCH_3)N=CHSH$ (**IX**), которое реагирует с **I** с образованием $C_6H_5N(COCH_3)N=CHNHNHC_6H_5$ (**X**). При действии $(CH_3CO)_2O$ на **II** образуется $C_6H_5N(COCH_3)N(COCH_3)CHS$ (**XI**), из которого при р-ции с **IV** получены C_6H_5NHCHS (**XII**) и $C_6H_5N(COCH_3)N(COCH_3)CH=NC_6H_5$ (**XIII**). К р-ру HCSSK (из KSH и $CHCl_3$) прибавляют р-р **I** в CH_3OH, через ~12 час. после прибавления воды и CH_3OH выделяют **II**, выход 86%, т. пл. 102° (переосаждение из щел. р-ра). Из смеси 5 *г* **II** в 15 *мл* спирта, 15 *мл* р-ра C_2H_5ONa (из 0,8 *г* Na) и 5 *г* C_2H_5J, через ~12 час. отгоняют в вакууме р-ритель, прибавляют воду и выделяют **III**, т. кип. 170—180° (в бане)/8 *мм*. К охлажд. р-ру 10 *г* **II** в 50 *мл* C_5H_5N прибавляют за 1 час 9,5 *г* **V**, через ~12 час. выделяют 6 *г* **VI**, т. пл. 140° (из сп.). К р-ру 3 *г* **II** в 30 *мл* ацетона прибавляют 4 *г* $NaHCO_3$ и постепенно 5,5 *г* **V**, получено 6 *г* **VII**, т. пл. 137° (из сп.). 2 *г* **VI** в 40 *мл* спирта и 0,8 *г* **IV** нагревают 4 часа, получен **VIII**, т. пл. 177°.

К р-ру 5 *г* **II** в 30 *мл* C_5H_5N прибавляют за 1 час 2,5 *г* CH_3COCl, получено 3 *г* **IX**, т. пл. 120—122° (из сп.). Из р-ра 1 *г* **IX** в 20 *мл* спирта и 0,6 *г* **I** через 1 час после прибавления воды отделяют 0,5 *г* **X**, т. пл. 188° (из сп.). К 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ постепенно прибавляют 5 *г* **II** (ниже 30°), через ~12 час. добавляют воду и отделяют **XI**, промывают эфиром, выход 7 *г* (неочищ.), т. пл. 107° (из сп.); из эфир. р-ра отгоняют р-ритель и прибавляют **I** в спирте, выделяется H_2S, после прибавления воды отделяют $C_6H_5NHN(COCH_3)CH=NNHC_6H_5$, т. пл. 173° (из сп.). К р-ру 1 *г* **XI** в ацетоне прибавляют 0,4 *г* **IV**, через 1 час добавляют воду и отделяют 0,3 *г* **XII**, т. пл. 140° (из разб. сп.), после добавления воды к маточному р-ру фильтруют, промывают осадок 10%-ным NaOH для удаления **XII** и получают **XIII**, т. пл. 135° (из водн. сп.). Я. К.

32457. Разложение тетрафенилтиодиуксусной кислоты и некоторых родственных соединений в пиридиновом растворе при комнатной температуре. Баркенбус, Брауэр (The decomposition of tetraphenylthiodiacetic acid and certain related compounds in pyridine solution at room temperature. Barkenbus Charles, Brower Frank M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 3, 579—581 (англ.)

$(C_6H_5)_2C(COOH)SC(COOH)(C_6H_5)_2$ (**I**) разлагается в пиридиновом или хинолиновом р-ре при 20°, в бензоле при 70° и в камфоре при 179° на дифенилуксусную к-ту, тиобензофенон и CO_2. Спектрофотометрич. исследованиями появляющегося при этом синего окрашивания показано, что р-ция распространяется на соединения типа $C_6H_5—C(R)(R')S$ — (или — S — S —) $(C_6H_5)_2COOH$, где $R=C_6H_5$ или H, R=COOH или его производное. Механизм р-ции включает диссоциацию C — S-связи и образование свободных радикалов. Получен диметиловый эфир **I**, т. пл. 149—150,5° (из гексана). Конденсацией при 40—60° 0,01 моля бензиловой к-ты и 0,01 моля тиофенола, *н*-бутилмеркаптана или бензилмеркаптана в 8 *мл* CH_3COOH в присутствии конц. H_2SO_4 синтезированы соответственно: фенил-(выход 99,3%, т. пл. 127—129°), *н*-бутил-(48,8%, 106—107,5°) и бензил-(90,8%, 180,5—182°) меркаптодифенилуксусные к-ты, кристаллизованные из C_6H_6 или 50%-ной CH_3COOH. Д. В.

32458. О 4-нитро-2-тиобензойной и 4-амино-2-тиобензойной кислотах («тиопаск»). Зильберг, Симити (Asupra acizilor 4-nitro-2-tiobenzoic şi 4-amino-2-tiobenzoic (Tio P. A. S.). Silberg A., Simiti I.), Studii şi cercetări stiint. Acad. R. P. R. Fil. Cluj., 1954, Ser. I, 5, № 3-4, 141—147 (рум.)

Для получения 4-нитро-2-меркаптобензойной к-ты (**I**) *о*-толуидин ацетилируют, нитруют, окисляют метильную группу и омыляют спирт. р-ром H_2SO_4; полученную 2-амино-4-нитробензойную к-ту диазотируют и обрабатывают соль диазония спирт. р-ром ксантогената натрия, в зависимости от pH и т-ры выделяют: А) при 40—50° масло, из которого после экстрагирования эфиром, растворения в NaOH и подкисления HCl (к-той) выпадает ди-(3-нитро-6-карбоксифенил)-дисульфид (**II**), т. пл. 282—283° (из CH_3COOH) (см. Щукина М. Н., Горчинская Т. В., Ж. общ. химии, 1952, **22**, № 10, 1855); Б) в кислой среде (избыток H_2SO_4) или слабощел. р-ре (pH 8) с последующим стоянием 24 часа при ~20° получают 1-карбокси-4-нитро-2-фенилэтилксантогенат (**III**), т. пл. 125° (из лигр.). При растворении **III** в спирте, кипячении с 10%-ным р-ром NaOH и подкислении выпадает **I**, выход колич., т. пл. 184—185°. Этерификацией **I** (CH_3OH, H_2SO_4) выделен его метиловый эфир, т. пл. 95°. Восстановлением **I**, а также **II** [$SnCl_2$, HCl (к-та)] получают хлоргидрат 4-амино-2-меркаптобензойной к-ты (**IV**—к-та), т. пл. 216—221° (разл.). Действием р-ра Na_2CO_3 выделяют **IV**, т. пл. 197° (из водн. CH_3COOH). Этерификацией **II** (CH_3OH или спирт. H_2SO_4) получают его диметиловый эфир, т. пл. 190—191°, или диэтиловый эфир (**V**), т. пл. 183—184°. При восстановлении **V** (Zn-пыль, $CaCl_2$, водно-спирт. р-р) также образуется **V**. И. С.

32459. Стереоизомерные 1,2-*бис*-(арилмеркапто)-этены и соответствующие сульфоны. Трус, Мак-Маними (Stereoisomeric 1,2-*bis*-(arylmercapto)-ethenes and corresponding sulfones. Truce William E., McManimie Robert J.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 22, 5745—5747 (англ.)

В продолжение предыдущей работы (РЖХим, 1953, 4569) изучены стереоизомерные 1,2-дифенилмеркапто- и 1,2-ди-*n*-толилмеркаптоэтены (**I**, **II**) и соответствующие им *цис*- и *транс*-сульфоны (**III**, **IV**); строение изомеров подтверждено измерением *D* (*D* для *цис*-больше, чем для *транс*-изомеров), ИК-спектрами и отношением аддуктов изомерных сульфонов с циклопентадиеном к действию спирт. щелочи. 50 *г* *цис*-**II**, т. пл. 91—92°, очень медленно перегоняют в токе N_2 при 183—200°/5 *мм*, дистиллат нагревают с абс. спиртом, фильтруют, экстрагируют твердое в-во (исходный *цис*-**II**) петр. эфиром; из фильтрата и объединенных вытяжек выделяют *транс*-**II**, выход 33,2%, т. пл. 54,5—55,5° (из абс. сп.). Аналогичным образом из *цис*-**I**, т. пл. 30,5—31,5°, получают *транс*-**I**, т. пл. 62° (из петр. эф.). 2,72 *г* *цис*-**II** окисляют 13,6 *г* 30%-ной H_2O_2 (6 дней, ~20°) в 50 *мл* лед. CH_3COOH, выход **IV** 87%, т. пл. 151—152°. Подобное окисление 1 *г* *транс*-**II** приводит к смеси *транс*-**IV**, выход 67%, т. пл. 227—229°, и *цис*-**IV**, выход 22%, т. пл. 135—143°. При окислении *цис*-**I** образуется **III**, выход 76%, т. пл. 101—101,5°. Окислением 1 *г* *транс*-**I** получают 1,11 *г* смеси дисульфона и сульфоксидасульфона, переходящей при кипячении 4 часа с окислительной смесью в *транс*-**III**, выход 59%, т. пл. 229,5°. При нагревании (156°, 24 часа) *цис*-**IV** (0,105 *г*) на 40% изомеризуется в *транс*-**IV** (0,04 *г*). 2,57 *г* *цис*-**III** в 6 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 17 час. (*цис*-**III** не изменяется), прибавляют 19 *мл* CH_3COOH и 2 *мл* 30%-ной H_2O_2 и кипятят 50 час., охлаждением р-ра выделяют *транс*-**III**, выход 29 %, т. пл. 226—229°. 2,354 *г* *цис*-**IV** в 25 *мл* спирта и 100 *мл* 0,291 н. NaOH выдерживают 10 дней при ~20°, отделяют осадок *транс*-**IV** (0,2 *г*), а из фильтрата эфиром извлекают метил-*n*-толилсульфон (**V**), выход 0,2 *г*, т. пл. 85—87° (из петр. эф.). Приливая водн. слой (*n*-$CH_3C_6H_4SO_3Na$) к кипящему р-ру 3 *г* сулемы в 20 *мл* воды, получают *n*-$CH_3C_6H_4HgCl$ (**VI**), т. пл. 234—236°. При обработке (51 час., 20° и 6 час. кипячение) *транс*-**IV** спирт. щелочью по предыдущему получают **V** (60%) и **VI** (34%). 4,68 *г* 3,6-эндометилен-4,5-ди-(*n*-толилсульфонил)-циклогексена-I (см. ссылку выше) кипятят 0,5 часа с C_2H_5ONa (из 0,53 *г* Na и 60 *мл* абс. сп.), разбавляют 10 *мл* воды и экстрагируют петр. эфиром. Водн. слой кипятят 15 час. с 2 *мл* CH_3J, обрабатывают $NaHSO_3$, норитом и выделяют **V**, выход 82%; из петр. эфира выделяют 2,28 *г* в-ва с т. пл. 97,5—98° (из сп.). Ю. С.

32460. Превращение диазокетонов при помощи арил- или алкилсульфенхлоридов в α-галоид-α-арил- или алкилмеркаптокетоны. Вейганд, Бестман (Umsetzung von Diazoketonen mit Arylbzw. Alkylschwefelchloriden zu α-Halogen-α-(aryl- bzw. alkylmercapto)-ketonen. Weygand Friedrich, Bestmann Hans Jürgen), Z. Naturforsch., 1955, **10б**, № 5, 296—298 (нем.)

Реакция диазокетонов с арил- или алкилсульфенхлоридами приводит к образованию RCOCH(Cl)SR' (**I**), имеющих чрезвычайно подвижный хлор, что позволяет использовать их для целого ряда р-ций замещения и перегруппировок. К 2,73 *г* диазоацетона в абс. эфире добавляют по каплям при —10° 3,72 *мл* C_6H_5SCl в

10 *мл* эфира, получают I ($R=CH_3$, $R'=C_6H_5$) (Ia), выход 84%, т. кип. 98°/0,001 *мм*. 1,2 *г* Ia кипятят 48 час. с 0,83 *г* тиофенола в абс. C_6H_6, отгоняют C_6H_6, обрабатывают *изо*-C_3H_7OH (—40°), получают $CH_3COCH(SC_6H_5)_2$ (II), выход 91%, т. пл. 47—48° (из сп. или *изо*-C_3H_7OH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 119—120° (из сп.). 1,5 *г* Ia встряхивают 48 час. при ~20° с водой, экстрагируют эфиром II. Водн. р-р с 2,4-динитрофенилгидразином дает 2,4-динитрофенилозазон метилглиоксаля, т. пл. 298° (из $C_6H_5NO_2$), аналогично Ia из 3,3 *г* диазоацетофенона и 2,62 *мл* C_6H_5SCl получают I ($R=R'=C_6H_5$) (Iб), выход 71,3%, т. кип. 166°/0,01 *мм* и затем C_6H_5-$COCH(SC_6H_5)_2$, выход 74%, т. пл. 99—100° (из *изо*-C_3H_7OH); из диазоацетона (—60°, затем 2 часа, ~20°) и C_2H_5SCl получают I ($R=CH_3$, $R'=C_2H_5$) (Iв), выход 72%, т. кип. 87°/14 *мм*. Смешивают 7,7 *г* Iв с 3,8 *г* C_2H_5SH при ~20°, нагревают (90°, 8 час.), выделяют $CH_3COCH(SC_2H_5)_2$, выход 83%, т. кип. 118—120°/18 *мм*. Н. Г.

32461. β-Меркаптокоричный эфир и его производные. Шейблер, Френц (Über β-Mercaptozimtsäureester und seine Derivate. Scheibler Helmuth, Frenz Bruno), J. prakt. Chem., 1955, 2, № 3, 127—146 (нем.)

Изучено равновесие между тиоенольной и тиокетонной формами этилового эфира β-меркаптокоричной к-ты (I). Получены продукты окисления и тиоэфиры I. Через р-р 100 *г* $C_6H_5COCH_2COOC_2H_5$ (II) в 150 *мл* абс. спирта пропускают при охлаждении сухой HCl (2 часа) и затем ток сухого H_2S; выделяют смесь I и II (70 : 30), выход 85—90 *г*, т. кип. 112—115°/0,1 *мм*; при добавлении водно-спирт. р-ра $(CH_3COO)_2$ Pb выпадает Pb-соль I, из которой выделен I, выход 52%, т. кип. 114—115°/0,1 *мм*, n_D 1,5881, $d_4^{22.5}$ 1,1431. I образуется также (выход 10%) при действии NaHS на *цис*- или *транс*-$C_6H_5CCl = CHCOOC_2H_5$(III) наряду с $S[C(C_6H_5) = CHCOOC_2H_5]_2$ (IV); омылением последнего получена $S[C(C_6H_5) = CHCOOH]_2$, выход 25%, т. пл. 228—230° (разл.; из разб. сп.). IV получен также при конденсации 5 *г* I с 5 *г* III в присутствии C_2H_5ONa, выход 9 *г*, либо пропусканием H_2S в р-р 10 *г* $C_6H_5C \equiv CCOOC_2H_5$ (V) в 20 *мл* спирта в присутствии 5 капель пиридина, выход 9 *г*. I можно также получить действием 3,3 *г* NaHS на 100 *г* V, выход 65%; при этом образуется также этиловый эфир 4,6-дифенил-1-тиопирон-2-карбоновой-(5) к-ты, т. пл. 108° (из сп.). Добавлением 1 *г* фенилгидразина (VI) к р-ру 1 *г* I в 5 *мл* спирта получают 1,3-дифенилпиразолон-5, выход 0,8 *г*, т. пл. 137° (из сп.), идентичный в-ву, полученному действием VI на II. При омылении 5 *г* I спирт. р-ром NaOH (7 дней, ~20°) образуется β-меркаптокоричная к-та, выход 1,5 *г*, т. пл. 110—111° (из хлф.-петр. эф.). На основании иодометрич. титрования найдено, что свежеперегнанный I содержит ~62% тиенольной формы. При окислении 5 *г* I спирт. р-ром 5 *г* $FeCl_3$ (3 дня, ~20°) получают $[SC(C_6H_5) = CHCOOC_2H_5]_2$ (VII), выход 35%, т. пл. 96° (из сп.). При окислении I водно-спирт. р-ром J_2 выход VII достигает 80%. $C_6H_5C(SCH_2C_6H_5) = CHCOOC_2H_5$ (VIII) получают действием Na-производного I (IX) (из 1,7 *г* Na, 40 *мл* спирта и 15 *г* I) и 9,2 *г* $C_6H_5CH_2Cl$, выход 70%, т. кип. 178—182°/0,1 *мм*. Омылением VIII спирт. р-ром NaOH получают соответствующую к-ту, т. пл. 178° (из петр. эф.). VIII можно также получить конденсацией 10 *г* V с 7,2 *г* бензилмеркаптана, выход 81%. Конденсацией IX (из 1,1 *г* Na, 50 *мл* C_2H_5OH и 10 *г* I) с 6,8 *г* CH_3J получают β-(метилмеркапто)-коричный эфир, т. кип. 125—130°/0,1 *мм*. Аналогично из IX (из 10 *г* I) и 5,2 *г* $ClCOOC_2H_5$ получают β-(карбэтоксимеркапто)-коричный эфир, выход 65%, т. кип. 145—150°/0,1 *мм*; β-(карбэтоксиметилмеркапто)-коричный эфир (X) получают действием 5,9 *г* $ClCH_2COOC_2H_5$ на IX (из 10 *г* I), выход 78%, т. кип. 155—160°/0,1 *мм*, т. пл. 42—44° (из петр. эф.). X получен также конденсацией 3,5 *г* тиогликолевого эфира с 5 *г* V (2 дня, 20°), выход 65%, т. кип. 163—165°/0,1 *мм*, т. пл. 41—44°. При взаимодействии X с C_2H_5ONa в спирте (24 часа, 20°) получают этиловый эфир 5-фенил-3-окситиофенкарбоновой-2 к-ты (XI), выход 66%, т. пл. 69° (из сп.); ацетильное производное, т. пл. 95° (из петр. эф.); β-(ацетилмеркапто)-коричный эфир получают либо кипячением 1 час IX (из 10 *г* I) с 3,8 *г* CH_3COCl, выход 9 *г*, т. кип. 135—140°/0,1 *мм*, либо конденсацией 5 *г* V с 2,2 *г* тиоуксусной к-ты (8 час., 100° и 48 час., ~ 20°), выход 3 *г*. Аналогично действием 6,8 *г* C_6H_5COCl на IX получают β-(бензоилмеркапто)-коричный эфир, который при нагревании разлагается с образованием в-ва с т. пл. 129—130° (из петр. эф.), повидимому, дибензоилдисульфида. При конденсации IX (из 10,0 *г* I) с $(C_6H_5)_3CCl$ получают β-(трифенилметилмеркапто)-коричный эфир, т. пл. 124° (из сп.); α-бензил-β-меркаптокоричный эфир (XII) (преимущественно в тиокетонной форме) получен пропусканием HCl, и H_2S в р-р 30 *г* $C_6H_5COCH(CH_2C_6H_5)COOC_2H_5$ (XIII) в 50 *мл* спирта, т. кип. 170—172°/0,1 *мм*. Действием 0,5 *г* VI на 1 *г* XII в 5 *мл* спирта получают 1,3-дифенилпиразолон-5, т. пл. 176° (из сп.), идентичный продукту р-ции VI с XIII. I и полученные из него тиоэфиры обладают своеобразной окраской. Темносиняя окраска I, как показывают кривые спектров поглощения, ослабевает при хранении на воздухе, красно-фиолетовая окраска перегнанного VIII, повидимому, объясняется термич. расщеплением VIII с образованием I. М. Г.

32462. Органические соединения серы. XVI. Конденсация α-аминотиоамидов с хлористым бензоилом. Абе(有機硫黄化合物の研究.第16報.α-アミノチアミドと酸及びその誘導體の縮合について.α-アミノチアミドと鹽化ベンゾイルの縮合(その3)阿都久次),日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec. 1953, 74, № 10, 840—842 (япон.)

Кипячением 1 *г* $C_6H_5CH(NH_2)CSNH_2$ (I) и 1—2 *г* C_6H_5COCl в абс. спирте 1 час на водяной бане после удаления спирта получают 0,8 *г* $C_6H_5CH(NHCOC_6H_5)$-$CSNH_2$ (II), т. пл. 191—192° (из сп.). Нагреванием 1,5 *г* I и 1,5 *г* C_6H_5COCl в 5%-ном KOH при перемешивании или при действии 30%-ной H_2O_2 на II в спирт. KOH получают $C_6H_5CH(NHCOC_6H_5)CONH_2$ (III), т. пл. 193—194° (из сп.). Нагреванием I и C_6H_5COCl в C_6H_6 на водяной бане в течение часа получают I·HCl. Аналогично из 4-HO-3-CH_3O-$C_6H_3CH(NH_2)CSNH_2$ (IV) и C_6H_5COCl в абс. спирте получают IV·HCl, т. разл. 205—206° (из сп.-эф.); в C_5H_5N получено 4-HO-3-CH_3O-производное II, т. пл. 184—185°, которое при обработке 30%-ной H_2O_2 превращается в соответствующее производное III, т. пл. 214—215°. Из 1 *г* IV и 0,7 *г* C_6H_5-COCl в разб. KOH получен 1 *г* 4-HO-3-CH_3O-C_6H_3CH-$(NHCOC_6H_5)CSNHCOC_6H_5$, т. пл. 218—219°. Нагреванием 2 *г* $C_6H_5(CH_3)C(NH_2)CSNH_2$ и 2 *г* C_6H_5COCl в разб. KOH при перемешивании получают 1,8 *г* 4-метил-2,4-дифенил-5-имидазолинона, т. пл. 196—197° (из абс. сп.).

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 6, 3893. O. Simamura.

32463. Реакция Дильса — Альдера с арилэтенсульфофторидами. Трус, Хоргер (Diels-Alder reactions with arylethenesulfonyl fluorides. Truce William E., Hoerger Fred D.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, № 12, 3230—3232 (англ.)

Получены 2-*п*-нитро- и 2-фенилэтенсульфофториды (I, II) р-цией соответствующих хлоридов (III, IV) с KF. I с циклопентадиеном (V) дает 6-*п*-нитрофенил-2,5-эндометилен-1,2,5,6-тетрагидробензолсульфофторид (VI). II не вступает в эту р-цию в пределах 25—150°. 0,123 моля IV в 30 *мл* ксилола и 16 *г* KF в 15 *мл* воды кипятят 2,5 часа, перегоняют с паром, из дистиллата эфиром

извлекают II, выход 51,4%, т. пл. 96—97° (из петр. эф.). Аналогично из III получают I (не перегоняя с паром, выливают смесь в воду), выход 57%, т. пл. 155—158° (из бзл.-петр. эф.). К 2,03 *г* I в 200 *мл* толуола прибавляют 1,2 *г* V, через 3,5 суток (45°) удаляют р-ритель, получают VI (смесь стереоизомеров), выход 77%, т. пл. 102—104° (из сп.-петр. эф.). VI гидролизуют р-ром NaOH, Na-соль переводят в бензилтиурониевую, т. пл. 231—234° (разл.); соль с *n*-толуидином, т. пл. 216—218,5°. Е. Ф.

32464. Бимолекулярное восстановление хлорангидридов ароматических сульфокислот как механизм образования тиофенолов. II. Синтез сложных эфиров тиолсульфокислот путем конденсации антрахинон-1-сульфеновой кислоты с ароматическими сульфиновыми кислотами. Винклер, Кливеньи (Über die bimolekulare Reduktion aromatischer Sulfochloride als Mechanismus der Thiophenolbildung, II. Über die Synthese von Thiolsulfonsäureestern durch Kondensation aus Anthrachinon-1-sulfensäure und aromatischen Sulfinsäuren. Vinkler E., Klivényi F.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, 7, № 3—4, 307—315 (нем.)

См. РЖХим, 1955, 55086.

32465. Улучшенный способ получения из галоидных алкилов производных сахарина. Райс, Петтит (An improved procedure for the preparation of alkyl halide derivatives of saccharin. Rice Harold L., Pettit George R.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 1, 302—303 (англ.)

N-алкилпроизводные сахарина (AC) получены с хорошими выходами (52—94%) из Na-соли сахарина (I) и галоидного алкила RX в среде $HCON(CH_3)_2$ (II); точно также выходы увеличиваются, если р-цию I с RCl проводить в II в присутствии NaJ. Р-ция обычно заканчивается за 30 мин. при 90—150° в зависимости от реакционной способности галоидного алкила. 0,046 моля I и 0,024 моля *н*-$C_{10}H_{21}Br$ в 50 *мл* II нагревают 30 мин. (~100°), разбавляют водой, извлекают эфиром N-*н*-децилсахарин, который перекристаллизовывают из *изо*-C_3H_7OH, выход 59%, т. пл. 35—36°. Аналогично из 0,062 моля I и 0,031 моля *о*-$ClC_6H_4CH_2Cl$ в присутствии 0,062 моля NaJ получают N-хлорбензилсахарин, выход 94%, т. пл. 166—167°. Кроме того, получены следующие AC (приведены RX, выход в %, т. пл. в °C): CH_3J, 94, 131—132; C_2H_5Br, 70, 93,5—94,5; *н*-C_4H_9Cl, 52, 39—40; *втор*-C_4H_9Cl, 13, 80—81; *н*-$C_7H_{15}J$, 40,37,5—38,5; *н*-$C_{11}H_{23}Br$, 16, 38,5—39,5; *н*-$C_{12}H_{25}Br$, 64, 48—50; *н*-$C_{14}H_{29}Br$, 94, 52,5—54,5; *н*-$C_{16}H_{33}Br$, 90, 63—65; *н*-$C_{18}H_{37}Br$, 86, 68—71; $C_6H_5CH_2CH_2Br$, 68, 138—139 (из петр. эф.-ацетона); CH_2-$CHCH_2Cl$, 66, 89—90; $C_6H_5CH_2Cl$, 92, 110—111; *n*-$ClC_6H_4CH_2Cl$, 95, 157—159 (из петр. эф.-этилацетата). Изоамил-, *н*-гексил-, *н*-октил- и *н*-нонилбромиды дают AC, не кристаллизующиеся из *изо*-C_3H_7OH. И. С.

32466. Синтез 2-дифенилацетилиндандиона-1,3. Витол В. Н., Ванаг Г. Я., Изв. АН ЛатвССР, 1955, № 9, 111—113 (рез. лат.)

Синтезирован по методу Кляйзена 2-дифенилацетилиндандион-1,3(I) («дипаксин»), являющийся антикоагулянтом крови. К 3,3 *г* Na в 65 *мл* абс. C_6H_6 прибавляют 4,8 *г* абс. CH_3OH, нагревают 2—3 часа, прибавляют 30 *г* дифенилацетона и 27,7*г* диметилфталата, нагревают 10—12 час., выделяют Na-соль I и ее подкислением I, выход 33,7%, т. пл. 146°. В. С.

32467. Получение α- и β-нафтилфенилинденонов. Десульфирование инденонмоносульфокислоты. Иванов (Получаване на α- и β-нафтилфенилиндони. Десулфониране на инденмоносулфонови киселини. Иванов Ч. П.), Изв. Хим. ин-т. Българ. АН, 1955, 3, 291—314 (болг.; рез. русс., франц.)

Более подробное изложение ранее опубликованной работы (см. РЖХим, 1956, 3859). В. З.

32468. О нитровании 2,3-диарил- и 2-арил-3-алкилинденонов. Иванов, Алексиев (Върху нитрирането на 2,3-диарил- и 2-арил-3-алкилиндоните. Иванов Ч. П., Алексиев Б.), Изв. Хим. ин-т. Българ. АН, 1955, 3, 315—332 (болг.; рез. русс., англ.)

Более подробное изложение ранее опубликованной работы (см. РЖХим, 1955, 450). В. З.

32469. Алкилнафталины. Мамедалиев, Ахмедов (Alchilnaftalinele. Mamedaliev I. G., Ahmedov S. T.), An. Rom.—Sov. Ser. chim., 1955, 9, № 3, 109—133 (рум.)

См. РЖХим, 1955, 11656.

32470. Формилирование 1,6-диметоксинафталина. Бyу Хой, Лави (La formylation du diméthoxy-1,6 naphtalène. Buu-Hoï N. P., Lavit Denise, m-lle), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 11—12, 1419—1421 (франц.)

При формилировании 1,6-диметоксинафталина (I) образуется не 1,6-диметокси-5-формилнафталин (см. РЖХим, 1954, 48053), а, в соответствии с теоретич. положениями, 1,6-диметокси-4-формилнафталин (II), строение которого доказано превращением по Кижнеру—Вольфу в 1,6-диметокси-4-метилнафталин (III). Конденсацией спирт. р-ра II с нитрилами ароматич. к-т в присутствии NaOH синтезированы α-фенил-(т. пл. 150° (из сп.)), α-*n*-толил-(т. пл. 158° (из сп.)) и α-*n*-хлорфенил-(т. пл. 173° (из сп.))-β-(1,6-диметокси-4-нафтил)-акрилонитрилы, деметилированные нагреванием с хлоргидратом пиридина в α-фенил-(т. пл. 227° (разл.)), α-*n*-толил-(т. пл. 230° (разл.)) и α-*n*-хлорфенил-(т. пл. 243—244° (разл.))-β-(1,6-диокси-4-нафтил)-акрилонитрилы, кристаллизованные из водн. CH_3COOH. К смеси 50 *г* I (т. кип. 172—173°/15 *мм*) и 25 *г* $HCON(CH_3)_2$ постепенно добавляют при 15° 47 *г* $POCl_3$, нагревают 1,5 часа при 100°, добавляют конц. р-р CH_3COONa, кипятят 1 час и извлекают C_6H_6 II, выход 35 *г*, т. кип. 224—225°/15 *мм*, т. пл. 76—77°; тиосемикарбазон, т. пл. 220° (из сп.). Р-р 27 *г* II и 11 *г* 95%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 150 *мл* диэтиленгликоля кипятят 45 мин. с 11 *г* K_2CO_3 и получают III, выход 24 *г*, т. кип. 185°/18 *мм*, т. пл. 54° (из петр. эф.), пикрат, т. пл. 128° (из сп.). Д. В.

32471. Нитрование *ar*-тетрагидронафталин-2-карбоновой кислоты и превращения 1-нитро-и 4-нитро-5,6,7,8-тетрагидронафталин-2-карбоновых кислот. Сергиевская С. И., Попова Е. Г., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 11, 2154—2161

Нитрованием 5,6,7,8-тетрагидронафталинкарбоновой-2 к-ты (I) избытком HNO_3 или смесью KNO_3 и H_2SO_4 получены: 1-нитро-(II) и 4-нитро-5,6,7,8-тетрагидронафталинкарбоновая-2 (III) к-ты. Строение их установлено переводом в аминокислоты, декарбоксилированием последних и образованием *ar*-α-тетрагидронафтиламина, а также превращением аминокислот в оксикислоты и сравнением их с 1-окси-5,6,7,8-тетрагидронафталинкарбоновой-2 к-той. Синтезирован ряд производных этих к-т. К 43 *мл* HNO_3 (*d* 1,5) при т-ре не выше 0° добавляют за 45 мин. 35,2 *г* I, выход II 31,1%, т. пл. 221° (из дихлорэтана). Из маточных р-ров выделен неочищ. III с т. пл. 138—150°; при действии на него C_2H_5-OH-HCl выпадает этиловый эфир (ЭЭ) II, т. пл. 107—108° (из сп.); из фильтрата отгоняют при 180—186°/3 *мм* ЭЭ III и после омыления выделяют III, выход 24 *г*, т. пл. 200° (из CH_3OH). К р-ру 15 *г* I в 65 *мл* H_2SO_4 постепенно при +5—0° добавляют 8,7 *г* KNO_3 в 20 *мл* H_2SO_4, получено 5 *г* II. К р-ру 30 *г* II в 450 *мл* спирта добавляют 30 *г* скелетного Ni и пропускают H_2, выход 1-амино-5,6,7,8-тетрагидронафталинкарбоновой-2 к-ты (IV) 78%, т. пл. 185° (разл.; из $ClCH_2CH_2Cl$). Из III

аналогично получают 4-аминопроизводное (**V**), выход 94%, т. пл. 192—193° (из сп.); ацетильное производное, т. пл. 293° (разл.). Из смеси 0,5 *г* **IV** и 1 *г* $Ba(OH)_2$ перегонкой при 30 *мм* и действием $(CH_3CO)_2O$ получен ацетиламидотетрагидронафталин, т. пл. 158°. Аналогично протекает декарбоксилирование **V**. Из **IV**, после диазотирования и нагревания при 40—50°, получена 1-окси-5,6,7,8-тетрагидронафталинкарбоновая-2 к-та, выход 90%, т. пл. 166,5—167,5° (из $ClCH_2CH_2Cl$). Аналогично получена оксикислота из **V**, выход 86,5%, т. пл. 192—194° (из дихлорэтана). 10 *г* **II** кипятят 7 час. с 100 *мл* абс. спирта, насыщ. HCl, получают 9,6 *г* ЭЭ **II**, т. пл. 109°, т. кип. 164°/2 *мм*. Аналогично получают метиловый эфир **II**, выход 94%, т. пл. 149,5—150°. 20 *г* **II** нагревают 3 часа при 65° с 50 *г* $SOCl_2$, выход хлорангидрида **II** 20 *г*, т. пл. 97—98° (из абс. эф.). 0,5 *г* хлорангидрида **II** размешивают с 10 *мл* 19%-ного NH_3, выход амида **II** 0,45 *г*, т. пл. 218—219,5° (из сп.). Р-р 15 *г* ЭЭ **II** в 30 *мл* абс. спирта и 9 *г* $N_2H_4 \cdot H_2O$ нагревают 8 час. при 100°, выход гидразида **II** 10,7 *г*, т. пл. 163° (из сп.). ЭЭ **III** получен как и эфир **II**, выход 88%, т. кип. 188,5% 6 *мм*, т. пл. 52—52,5°. Метиловый эфир **III**, выход 90%, т. пл. 59,5—60°. Хлорангидрид **III**, выход 82%, т. кип. 164—165°/3 *мм*, т. пл. 50—51°; гидразид **III**, т. пл. 181,5—182°. Р-р 8 *г* ЭЭ **II** в 200 *мл* этилацетата, 8 *г* скелетного Ni гидрируют (20 *ат*, 40°, 1 час), выделен хлоргидрат ЭЭ **IV**, т. пл. 165—167°. 1 *г* ЭЭ **IV** размешивают с 4 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и получают ЭЭ 1-ацетиламидо-5,6,7,8-тетрагидронафталинкарбоновой-2 к-ты, т. пл. 132,5—133,5° (из петр. эф.). Из 5 *г* гидразида **II**, 5 *г* скелетного Ni в 500 *мл* спирта гидрированием получен гидразид **IV**, т. пл. 147—148°. 5 *г* ЭЭ **III**, 5 *г* скелетного Ni в 175 *мл* спирта гидрируют и получают ЭЭ **V**, выход 95%, т. пл. 65° (из петр. эф.). Гидрированием гидразида **III** в спирте со скелетным Ni получен гидразид **V**, т. пл. 138,5—139,5°. В. С.

32472. Химия сультамов. I. Реакции 1,8-нафтосультама и его производных по Фриделю — Крафтсу. Перегруппировка N, N-ди-(*п*-толуолсульфонил)-анилина, производных N-ацил- и N-арилсульфонил 1,8-нафтосультама. Ахмед Мустафа, Мохамед Ибрагим Али (The chemistry of sultams. I. Friedel-Crafts reactions of 1,8-naphthosultam and its derivatives. The rearrangement of N, N-di-(*p*-toluenesulfonyl)-aniline, N-acyl-and N-arylsulfonyl-1,8-naphthosultam derivatives. Ahmed Mustafa, Mohamed Ibrahim Ali), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, 4593—4596 (англ.)

1,8-нафтосультам (**I**) и его N-метилпроизводное реагирует с хлорангидридами к-т (ХК) в присутствии $AlCl_3$ с образованием 4-ацетилпроизводных (**II а—м**). Взаимодействием **I** с ХК в пиридине получены N-ацильные производные (**III а—д**), которые под влиянием $AlCl_3$ перегруппировываются в соответствующие **II**. NN-ди-(*п*-толуолсульфонил)-анилин (**IV**) перегруппировывается аналогично. При ацилировании **IIIв** по Фриделю — Крафтсу отщепляется группа $C_6H_5SO_2$ и образуются соответствующие **II**. 0,01 моля **I**, 0,015—0,025 моля

O_2S—NR

I, IIа—м, IIIа—д R'

I R = R' = H; **IIа** R = H, R' = $COCH_3$; **IIб** R = H, R' = COC_6H_5; **IIв** R = H, R' = $COC_6H_4NO_2$-*п*; **IIг** R = H, R' = $SO_2C_6H_5$; **IIд** R = H, R' = $SO_2C_6H_4CH_3$-*п*; **IIе** R = CH_3, R' = $COCH_3$; **IIж** R = CH_3, R' = COC_6H_5; **IIз** R = CH_3, R' = $COC_6H_4NO_2$-*п*; **IIи** R = CH_3, R' = COC_6H_4Cl-*п*; **IIк** R = CH_3, R' = $SO_2C_6H_5$; **IIл** R = CH_3, R' = $SO_2C_6H_4CH_3$-*п*; **IIм** R = CH_3, R' = $COCH_2CH_2COOH$; **IIIа—д** R' = H; **IIIа** R = $COCH_3$; **IIIб** R = COC_6H_5; **IIIв** R = $SO_2C_6H_5$; **IIIг** R = $SO_2C_6H_4CH_3$-*п*; **IIIд** R = $COC_6H_4NO_2$-*п*

$AlCl_3$, 0,02 моля ХК в 25 *мл* $C_6H_5NO_2$ нагревают (60—70°, 1 час и 4 часа, 100°) гидролизуют р-ром 25 *мл* конц. HCl в 150 *мл* ледяной воды, отгоняют р-ритель с паром, экстрагируют разб. р-ром NaOH, подкисляют разб. HCl. Получены следующие **II** (перечисляются в-во, выход в %, т. пл. в °C, р-ритель): **IIа**, 62, > 300, ($C_6H_5NO_2$); **IIб**, 72 228—230, (CH_3COOH); **IIв**, 57, 268—269, ($C_6H_5NO_2$); **IIг**, 59, 259—260, ($C_6H_5NO_2$); **IIд**, 55, 277—279, ($C_6H_5NO_2$); **IIе**, 63, 145—146, (CH_3COOH); **IIж**, 75, 193—194, (CH_3COOH); **IIз**, 78, 223—225, (CH_3COOH); **IIи**, 82, 185—186, (CH_3COOH); **IIк**, 67, 209—210, (CH_3COOH); **IIл**, 63, 232—234, ($C_6H_5NO_2$); **IIм**, 58, 213—214, ($C_6H_5NO_2$). 1 *г* **IIа** или **IIд** в 20 *мл* 10%-ного р-ра NaOH обрабатывают 2 *мл* $(CH_3)_2SO_4$, получают **IIе** или **IIл**. К 0,025 моля **I** в 30 *мл* C_5H_5N прибавляют 0,03 моля ХК, нагревают 1 час. Получены следующие **III** (указан выход в % и т. пл. в °C (р-ритель): **IIIа**, 78, 188—189 (CH_3COOH); **IIIб**, 83, 155—156 (CH_3COOH); **IIIв**, 89, 196 (хлф.); **IIIг**, 87, 208—209 (хлф.); **IIIд**, 83, 203 (хлф.). 2 *г* **IV** и 1,8 *г* $AlCl_3$ нагревают до 130°, выдерживают 1 час при этой т-ре, разлагают р-ром 5 *мл* конц. HCl в 100 *мл* воды, осадок нагревают 6 час. с 30 *мл* 70%-ной H_2SO_4, получено 0,5 *г* *п*-аминофенил-*п*-толилсульфона, т. пл. 181° (из смеси бзл. + петр. эф.). 0,01 моля **III** нагревают с 0,025 моля $AlCl_3$ в 15 *мл* $C_6H_5NO_2$, получают **IIа, б, г** с выходом соответственно 52, 58 и 56%. Аналогично из **IIIв—д** при 130° получают **IIг, д, в** с выходом соответственно 71, 68 и 75%. При нагревании **IIIв** в $C_6H_5NO_2$ образуется **IIг**, выход 30%. 4 *г* **IIIв** и 15 *мл* $C_6H_5NH_2$ нагревают 8 час., получено ~0,93 *г* **IIг**. В. С.

32473. Некоторые перекиси 1,1-дифенилпропила и 9-фенил-9-флуоренила. Бассн, Бансел, Дейвис (Some 1 : 1-diphenylpropyl and 9-phenyl-9-fluorenyl peroxides. Bassey M., Buncel E., Davies A. G.), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2550—2552 (англ.)

1,1-дифенилпропанол (**I**) и 9-фенилфлуоренол-9 (**II**) окислены в соответствующие гидроперекиси (**III**), **IV**), из которых получены соответствующие перекиси (**V**, **VI**). Процесс протекает через промежуточную стадию карбониевого иона, что подтверждается образованием 1,1-дифенилпропил-(**VII**) и 9-фенил-9-флуоренил-*п*-толилсульфона (**VIII**) при действии *п*-$CH_3C_6H_4SO_2Na$ (**IX**) на **I** или **II**. Р-цией **III** и **IV** с ксантгидролом (**X**) или трифенилкарбинолом (**XI**) синтезированы смешанные перекиси дифенилпропилксантгидрила (**XII**), дифенилпропилтрифенилметила (**XIII**) и 9-фенил-9-флуоренилксантгидрила (**XIV**). Из $C_6H_5COC_2H_5$ и C_6H_5MgBr получен **I**, выход 75%, т. пл. 94—95° (из петр. эф.). 1 *г* **I** в эфире встряхивают 5 час. с 5 *мл* 90%-ной H_2O_2, содержащей 0,02 *мл* конц. H_2SO_4, выход **III** 1,22 *г*, т. пл. 79—79,5° (из петр. эф.). 0,56 *г* **III** суспендируют в 30 *мл* 90%-ной HCOOH, через 24 часа отделяют **V**, выход 0,76 *г*, т. пл. 140—140,5°. 0,53 *г* **III** в 9 *мл* $CHCl_3$ прибавляют к 0,44 *г* **X** в 20 *мл* CH_3COOH, выделяют **XII**, т. пл. 86—87° (из петр. эф.). Из смеси 0,47 *г* **III** в 8 *мл* $CHCl_3$ с 0,62 *г* **XI** в 10 *мл* CH_3COOH, содержащей 1 *мл* H_2SO_4, получено 0,3 *г* **XIII**, т. пл. 150—152° (из петр. эф.). Суспензию 1,49 *г* **I** и 1,27 *г* **IX** в 30 *мл* 90%-ной CH_3COOH выдерживают 12 час., получен **VII**, т. пл. 118,5°; из **III** вместо **VII** получен 1,1-дифенилпропен-1. **II** получен р-цией флуоренона и C_6H_5MgBr, выход 80%, т. пл. 84° (из петр. эф.). 2 *г* **II** в эфире перемешивают 5 час. с 5 *мл* 90%-ной H_2O_2, содержащей 0,1 *мл* H_2SO_4, выход **IV** 94%, т. пл. 53—55° (переосажден из р-ра в CH_3COOH водой). 0,47 *г* **II** в CH_3COOH, содержащей 0,1 *мл* H_2SO_4, прибавляют к 0,51 *г* **IV** в эфире, через 24 часа отделяют **VI**, выход 0,23 *г*, т. пл. 193° (разл.; из C_6H_6). **IV** в CH_3COOH, содержащей H_2SO_4, выдерживают 10 мин. при 50°, получают **VI**. Из 0,27 *г* **IV** и 0,17 *г* **X** в CH_3COOH через 16 час. выделено 0,38 *г* **XIV**, т. пл. 123° (из петр. эф.). 0,5 *г* **II** в 5 *мл* CH_3COOH прибавляют к 0,34 *г* **IX** в 5 *мл* CH_3COOH, содержащей 0,05 *мл* H_2SO_4, выход **VIII** 31 *г*, т. пл. 208—209° (разл., из сп.). **VIII** получен также аналогично из **IV**. И. Б.

32474. Получение 3-амино-2-ацетиламинофлуорена и 2-амино-7-бензоиламинофлуорена. Гутман, Фентон (The preparation of 3-amino-2-acetylaminofluorene and 2-amino-7-benzoylaminofluorene. Gutman Helmut R., Fenton Stuart W.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 16, 4422—4423 (англ.)

Для изучения метаболизма в-в, близких к канцерогенному 2-амминофлуорену, восстановлением 3-нитро-7-ацетиламино (I) или 2-нитро-7-бензоиламино (II) флуоренов получены 3-амино-2-ацетиламино-(III) и 2-амино-7-бензоиламино-(IV) флуорены. Действием $NaNO_2$ в разб. H_2SO_4 **III** превращен в 1-N-ацетил-9H-флуорено-(3,2)-триазол (**V**). Диазотированием **IV** $NaNO_2$ в уксуснокислом р-ре и последующим гидролизом диазосоединения кипящей разб. H_2SO_4, или, с лучшим выходом (86%) бензоилированием 2-окси-7-аминофлуорена в пиридине синтезирован 2-окси-7-бензоиламинофлуорен, т. пл. 254—256° (разл.; из CH_3COOH). 0,01 моля **I** в 70 *мл* CH_3COOH гидрируют 10 мин. над 0,4 *г* PtO_2 при 27° и 2,7 *ат* и получают **III**, выход 0,73 *г*, т. пл. 225—227° (разл.; из бзл.). К р-ру 0,0033 моля **III** в 120 *мл* 1,6 молярного р-ра H_2SO_4 постепенно приливают при 10—15° 0,0034 моля $NaNO_2$ в 10 *мл* воды, размешивают 15 мин., добавляют мочевину и отделяют **V**, выход 0,47 *г*, т. пл. 219—220° (из $C_6H_5CH_2OH$). Смесь 0,012 моля **II** (т. пл. 282—286° (разл.; из CH_3COOH), полученного бензоилированием 2-амино-7-нитрофлуорена в смеси пиридина с C_6H_6), 15 *г* Zn-пыли, 220 *мл* 95%-ного спирта, 1 *г* $CaCl_2$, 10 *мл* воды и следов $CuSO_4 \cdot H_2O$ кипятят 2 часа, добавляют 5 *г* Zn-пыли и 50 *мл* спирта, кипятят 7 час., фильтруют в 1,5 *л* воды и отделяют **IV**, выход 86%, т. пл. 232—234° (разл.; из сп.). Д. В.

32475. О дегидратации 1,2,3-триарилзамещенных 2-оксиглутаровых кислот. Новый метод синтеза 4-арил-3-окси-1,2-бензфлуоренонов. Иванов (Върху обезводняването на 1,2,3-триарил-субституирани оксиглутарови киселини. Нов път за синтеза на 4-арил-3-окси-1,2-бензфлуоренони. Иванов Ч. П.), Изв. Хим. ин-т. Българ. АН, 1955, **3**, 19—30 (болг.; рез. русс., франц.)

Более подробное изложение ранее опубликованной работы (см. РЖХим, 1956, 3847). В. З.

32476. Новый реагент для оптического расщепления путем комплексообразования: расщепление; фенантро-[3,4-с]-фенантрена. Ньюман, Луц, Ледничер (A new reagent for resolution by complex formation; the resolution of phenanthro-[3,4-c]-phenanthrene. Newman Melvin S., Lutz Wilson B., Lednicer Daniel), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3420—3421 (англ.)

Синтезирована 2-(2,4,5,7-тетранитро-9-флуоренилиденаминоокси)-пропионовая к-та (I, $R{=}NOCH(CH_3)COOH$), способная расщеплять некоторые ароматич. углеводороды на оптич. изомеры. (+)- и (—)-формы **I** получены конденсацией 2,4,5,7-тетранитрофлуоренона (**II**, R = O) с (—)- (или (+)-(изопропилиденаминоокси)-пропионовой к-той (**III**) в присутствии *п*-толуолсульфокислоты (**IV**). При охлаждении р-ра 2 *экв* 1-нафтил-*втор*-бутилового эфира и 1 *экв* (—)-**I**, $[\alpha]_D^{29} - 91{,}44°$ (*c* 1,6; диоксан) (**V**) выделяется комплекс; эфиры, извлеченные из этого комплекса, и маточный р-р оптически активны, $[\alpha]_D^{31} - 7{,}8°$ (*c* 6,4; этилацетат) (**VI**) и $[\alpha]_D^{32} + 6{,}4°$ (*c* 11; **VI**) соответственно. Аналогично, метил-2-(1-антрил)-пропионат частично расщеплен на (+)- и (—)-формы, $[\alpha]_D^{24} + 101°$ и $[\alpha]_D^{27} - 66°$ при помощи (+)-I, $[\alpha]_D^{23} + 84°$ (*c* 1; 5 **V**). При обработке р-ра фенантро-[3,4-*c*]-фенантрена (**VII**), т. пл. 231,5°, в C_6H_6 0,5 *экв* **I** образуется темнокрасный р-р, при добавлении спирта выделяется **VII**, после трехкратной такой обработки и многократной кристаллизации получен **VII**, т. пл. 263—267°, $[\alpha]_D^{24} - 3640°$ (*c* 0,0988; хлф.). Расщепление **VII** является первым случаем расщепления углеводорода, обладающего асимметрией вследствие внутримолекулярного отталкивания. N-*втор*-бутилпикрамид (Weiss R., Abeles A., Monatsch. Chem., 1932, **59**, 238) частично расщеплен комплексообразованием с (+)-β-нафтилкамфиламином. **III**, т. пл. 58—61°, получена р-цией Na-соли ацетоксима с метиловым эфиром 2-бромпропионовой к-ты (Borek E., Clark H. T., J. Amer. Chem. Soc. 1936, 58, 2020); обработкой 2 *экв* **III** 0,5 *экв* (—)-эфедрина в C_6H_6-гексане (1 : 1) получена соль, т. пл. 116—119°, при обработке HCl (к-той) получена (+)-**III**, т. пл. 83,5—85,5° (из гексана-ацетона; 5 : 1), $[\alpha]_D^{26} + 30{,}8$ (*c* 7,6; вода, 2 *дм*). (—)-**I**, т. пл. 198—200° (испр.), $[\alpha]_D^{23} - 96{,}1$ (*c* 1,5; **V**), получена слабым нагреванием смеси 1 *экв* **II**, 1,5 *экв* (+)-**III** и 1,7 *экв* моногидрата **IV** в лед. CH_3COOH с последующим добавлением воды и перекристаллизацией из CH_3COOH-C_4H_9Cl. Аналогично получена (+)-**I** из **II** и (—)-**III**. Е. Щ.

32477. Реакции восстановления скелетным никелевым катализатором. V. Общий метод восстановления хинонов до соответствующих производных углеводородов. Десай, Раманатхан, Венкатараман (Raney nickel reductions. V. A general method for the reduction of quinones to the corresponding hydrocarbon derivatives. Desai N. B., Ramanathan V., Venkataraman K.), J. Sient. and Industr. Res., 1955, (**B—C**) **14**, № 7, B330—B334 (англ.)

Описан общий способ получения углеводородов, заключающийся в действии H_2 в присутствии скелетного Ni (метод *а*) или сплава Ni с Al в водно-щел. р-ре (метод *б*) на дисернокислые эфиры лейкопроизводных хинонов. Предварительно по методу *а* из $KOOCC_6H_4SO_3K$-*n* (**I**) была получена C_6H_5COOH (**II**). Восстановление дисернокислого эфира антрагидрохинона (**III**) по методу *а* приводит к 1,2,3,4-тетрагидроантрагидрохинону [идентифицирован получением 1,2,3,4-тетрагидроантрахинона (**IV**) при окислении действием $NaNO_2$ и H_2SO_4)], **IV** и гидрированному антрацену (**V**), из которого дегидрированием над Se получен антрацен (**Va**)]. При восстановлении **III** по методу *б* образуется **V** с хорошим выходом. При восстановлении дисернокислого эфира (**VI**) 2,3;7,8-дибензпиренхинона-1,6 (**VIa**) по методу *а* образуется смесь гидрированных производных дибензпирена (**VII**) и **VIa** (**VIб**), из которой хроматографированием удалось выделить декагидродибензпирен (**VIII**) (т. пл. 235°) и октагидродибензпиренхинон (т. пл. 268°) (**IX**). Разделить смесь **VI** и **VII** при помощи щел. р-ра $Na_2S_2O_4$ не удалось. Восстановление **VI** по методу *а* (2,8 *ат* H_2) сопровождается побочным гидрированием ядра **VI** [о чем говорит образование при окислении водн. р-ра продуктов гидрирования октагидродибензпиренхинона (выход ~30%, т. пл. 305—306° (из толуола)] и приводит к резкому падению выхода гидрированных углеводородов. При гидрировании **VI** по методу *б* образуется смесь гидрированных углеводородов (**X**), из которой были выделены гексагидродибензпирен (т. пл. 240—241°) (**XI**) и **VIII**. При дегидрировании **X** в кипящем $C_6H_5NO_2$ в присутствии J_2 и CH_3COONa получен 2,3;7,8-дибензпирен (**XII**). К р-ру 5 *г* *n*-OHC_6H_4COOH в 25 *мл* пиридиновых оснований прибавляют по каплям при охлаждении 1,2 моля

ClSO$_3$H, через 1 час нейтрализуют 50%-ным р-ром KOH, отделяют слой р-рителя, фильтруют, осадок промывают C$_6$H$_6$ и полученный I гидрируют в токе H$_2$ (100 *мл* воды, 40 *г* скелетного Ni, 6 час.); фильтруют, фильтрат подкисляют, насыщают NaCl, извлекают эфиром и получают **II**, выход 65%. 3 *г* 75%-ного **III** гидрируют по методу *а* (200 *мл* воды, 30 *г* скелетного Ni, 4 часа), фильтрат обрабатывают NaNO$_2$ и H$_2$SO$_4$ и получают **IV**, выход 0,55 *г*, т. пл. 158°; катализатор дезактивируют HCl (к-той), извлекают щел. р-ром Na$_2$S$_2$O$_4$ и C$_6$H$_6$ и из щел. р-ра получают **IV**, выход 0,1 *г*, а из C$_6$H$_6$-р-ра — **V**, при дегидрировании которого над 1 *г* Se (300°) получен **Va**, выход 30%. К р-ру 1,2 *г* **III** в 60 *мл* 10%-ного р-ра NaOH в течение 1 часа при 70—80° прибавляют 6 *г* сплава Ni с Al и выдерживают 3 часа при 90°. Сухой дезактивированный остаток Ni извлекают спиртом и получают **V**, выход 0,4 *г*, т. пл. 86,5—87° (из CH$_3$COOH). 11 *г* **VI** гидрируют по методу *а* (1000 *мл* воды, 100 *г* скелетного Ni, 3 часа), Ni обрабатывают как описано выше, экстрагируют толуолом и фракционной кристаллизацией получают последовательно осадки: (**А**), выход 0,94 *г*, (**Б**), выход 1,58 *г* и (**В**), выход 1,7 *г*. Из осадка **В** получают **VIII**, из **А** — **IX**, а из **Б** выделить индивидуальное в-во не удалось. При кипячении (6 час.) 0,5 *г* осадка **В**, 1,5 *г* J$_2$ и 1 *г* плавленного CH$_3$COONa в 25 *мл* C$_6$H$_5$NO$_2$ получен **XII**, выход 0,2 *г*, т. пл. 320° (из бзл.). 3 *г* **VI** восстанавливают по методу *б* (300 *мл* 10%-ного р-ра NaOH, 30 *г* сплава Ni-Al, 2 часа при 70—80°, 4 часа при 90°) и получают **X** (выход 1,2 *г*), при дегидрировании которого получают **XII**, выход 0,88 *г*. Из X были выделены **VIII**, **XI**, а также соединения с т. пл. 255—256° и 300—302°. Сообщение IV См. РЖХим, 1955, 7467. В. З.

32478. Синтез высококонденсированных циклических систем внутримолекулярным дегидрированием различных молекул с присоединением и дальнейшим замыканием цикла. Сообщение IX. 1,2;4,5-дибензпиренхинон, замечания о *амфи*- и *о*-хинонах. О т т (Synthese höherkondensierter Ringsysteme durch intermolekulare Dehydrierung verschiedener Moleküle unter Verknüpfung und Ringschluß. IX. Mitteilung: Über das 1,2-4,5-Dibenzpyrenchinon, mit Bemerkungen über *amphi*- und *o*-Chinone. O t t R.), Monatsch. Chem., 1955, **86**, № 4, 622—636 (нем.)

При окислении 1,2;4,5-дибензпирена (**I**) Na$_2$Cr$_2$O$_7$ в C$_6$H$_5$NO$_2$-лед. CH$_3$COOH образуется 1,2;4,5-дибензпиренхинон-3,7 (**II**) и 1,2;3,4-дибензантрахинон-9,10;1,2-бенз-1′-карбоновая к-та (**III**). При окислении **II** образуется 6-окси-1,2;4,5-дибензпиренхинон-3,7 (**IV**), т. пл. 279° (испр.; из лед. CH$_3$COOH), тогда как окисление *о*-хинонов идет с разрывом связи между карбонильными углеродами и образованием дикарбоновой к-ты. Монобензоильное производное **IV** (**V**), т. пл. 269,5—270° (из бзл.-сп.); моноацетильное производное, т. пл. 240—242° (из сп.-бзл.); трибензоильное производное соответствующего гидрохинона (**VI**), т. пл. 324,5° (из ксилола-сп. и C$_6$H$_5$NO$_2$-сп.). Перегонкой **IV** с Zn-пылью получают **I**, т. пл. 241—242° (из бзл.).

III R = COOH
VII R = H
X

Окисление **IV** Na$_2$Cr$_2$O$_7$ в лед. CH$_3$COOH ведет к **III**. Эти данные и темножелтая окраска **II** говорят о том, что **II** есть *амфи*-хинон. Окисление **II** PbO в трубке для сожжения при пропускании воздуха, как и декарбоксилирование **III**, приводит к 1,2;3,4-дибензантрахинону (**VII**), т. пл. 183—184° (испр.; из сп.). Воздействием на **II** 30%-ной H$_2$O$_2$ в щелочи получают **III**. Кипячением **II**, а так же **IV** с *о*-фенилендиамином (**VIII**) (1 час, 180°) получают феназинсоединение (**IX**), т. пл. 284° (испр.; из ксилола), бензоильное производое, т. пл. 303° (из ксилола). Из **V** или **VI** и **VIII** получено бензоильное производное **IX**. При перегонке **IV** с натронной известью образуется углеводород (**X**), т. пл. 221—222° (испр.; из бзл.). Ю. Н.

32479. 2,2,4,4-тетраметил-3-оксетанон. М е р р, Х о й, Л е с т е р (2,2,4,4-Tetramethyl-3-oxetanon. M u r r B r o w n L., H o e y G. B r o o k e, L e s t e r C h a s. T.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 16, 4430—4431 (англ.)

Описан синтез 2,2,4,4-тетраметил-3-оксетанона (**I**) по схеме 4,4-дибром-2,2,5,5-тетраметилтетрагидро-3-фуран (**II**) (Richet и др., Bull. Soc. chim. France, 1947, 693; Richet, Ann. chimie, 1948, **3** [12] 317)→2,2,5,5-тетраметилтетрагидро-3,4-фурандион (**III**)→2,2,4,4-тетраметил-3-оксиоксетанкарбоновая-3 к-та (**IV**)→**I**; строение **I** подтверждено его ИК-спектром, образованием оксима, 2,4-динитрофенилгидразона и р-цией с Zn и (CH$_3$CO)$_2$O, приводящей к образованию α-ацетоксидиизопропил-(**V**) и α,α′-диацетоксидиизопропилкетонов (**VI**). Нагревают 50 *г* **II** и 35 *г* NaHCO$_3$ в 500 *мл* воды, по охлаждении извлекают эфиром и получают дигидрат **III**, выход 68%, т. пл. 79—80° (из эф.-петр. эф.). 12 *г* **III** в 54 *мл* воды и 13,3 *г* KOH, кипятят 45 мин., по охлаждении подкисляют, извлекают эфиром и получают **IV**, выход 79%, т. пл. 118° (из CHCl$_3$), или кипятят р-р 50 *г* **III** и 35 *г* NaHCO$_3$ в 500 *мл* воды в течение 7 час., охлаждают, добавляют 100 *г* KOH, кипятят 30 мин. и получают **IV**, выход 89%. К кипящему р-ру 40 *г* **IV** в 50 *мл* CHCl$_3$ по каплям приливают р-р 102 *г* (CH$_3$COO)$_4$Pb в 250 *мл* CHCl$_3$ и перегонкой выделяют **I**, выход 57%, т. кип. 116—120°, т. пл. 48° (после двукратной сублимации); оксим, т. пл. 186—187°; 2,4-динитрофенилгидразов, т. пл. 128°. Р-р 15 *г* **I** в 200 *мл* (CH$_3$CO)$_2$O нагревают до 120°, добавляют 50 *г* Zn-пыли, через мин. охлаждают, фильтруют, выливают на 1 *кг* льда, извлекают эфиром, эфир отгоняют, остаток перегоняют с паром и выделяют **V** (масло) и **VI** (из водн. р-ра, т. пл. 53—54°. В. В.

32480. Получение 2,5-дифенилфурана и фенацетилацетофенона гидратацией дифенилдиацетилена. М к р я н Г. М., П а п а з я н Н. А., Докл. АН АрмССР, 1955, **21**, № 3, 107—112 (рез. арм.)

Показано, что при гидратации дифенилдиацетилена (**I**) в присутствии HgSO$_4$ и H$_2$SO$_4$, наряду с фенацетилацетофеноном (**II**), образуется с выходом 55,8% 2,5-дифенилфуран (**III**), что является, вероятно, результатом промежуточного образования 1,4-дифенилбутандиона-1,4 и последующей дегидратации его. В р-р 50 *г* Cu$_2$Cl$_2$ и 100 *г* NH$_4$Cl в 250 *мл* воды пропускают при 40—50° O$_2$ (привес 1,9—2 *г*), добавляют 25 *г* фенилацетилена, нагревают 1 час при 100°, приливают 200 *мл* C$_6$H$_6$, нагревают 16—18 час. и получают **I**, выход 82,8%, т. пл. 87°. К смеси 1 *г* HgSO$_4$, 1 *г* H$_2$SO$_4$ и 50 *г* 96%-ного CH$_3$OH добавляют 10 *г* **I**, нагревают 20 час. при 60—65°, отделяют **III**, т. пл. 87—88° (из CH$_3$OH), фильтрат смешивают с р-ром 11,7 *г* (CH$_3$COO)$_2$Cu в 100 *мл* воды, оставляют на 12 час., осадок промывают эфиром, разлагают под эфиром 20%-ной H$_2$SO$_4$ и получают **II**, выход 3,4 *г*, т. пл. 54° (из сп.); семикарбазон, т. пл. 140—141° (из сп.); из эфирного р-ра получают дополнительное кол-во **III**. Д. В.

32481. Синтезы с ацетиленовыми соединениями. Сообщение I. Новый синтез пирона-4. Д о р н о в, И ш е (Neue Synthese des Pyrons-(4). Synthesen mit Acetylen-Verbindungen. 1. Mitteilung. D o r n o w A., I s c h e F.), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 24, 653 (нем.)

Взаимодействием Mg-органич. производного 1-метоксибутен-1-ина-3 с HC(OC$_2$H$_5$)$_3$ получен диэтилацеталь 1-метоксипентен-1-ин-3-аля-5 (**I**), выход 32%, т. кип. 124—125°/12 *мм*. Нагревание **I** в CH$_3$OH с небольшим кол-вом воды в присутствии HgSO$_4$ или H$_2$SO$_4$ дает пирон-4 (**II**) с выходом 92%. Предполагается, что вна-

чале идет присоединение воды по кратной связи с образованием ацеталя 1-метоксипентен-1-он-3-аля-5 с последующим гидролизом ацеталя и циклизацией или присоединение к I CH_3OH с образованием *бис*-диалкилацеталя пентанон-3-диаля-1,5. Строение II подтверждено получением хлоргидрата, оксалата и пикрата и превращением II в пиридон-4. В. В.

32482. Синтез дегидрацетовой кислоты из дикетена. **Исосима** (ジケテンより新防腐劑 D.H.A (デヒドロ酢酸) の合成.礒島敏三), 工業化學雜誌, Kogё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, 773—775 (япон.)

Полимеризацией дикетена (т. кип. 67—70°/90 *мм*) при 70—110° в течение 20—30 мин. в толуоле в присутствии катализаторов KOH, NaOH, C_2H_5ONa, CH_3COONa или $(C_2H_5)_3N$ получена дегидрацетовая к-та (I), выход 30—40%, т. пл. 109—110°. Растворимая в воде Na-соль I получена обработкой I разб. водн. р-ром Na_2CO_3 на водяной бане, выход 90%. Кратко обсуждается механизм полимеризации.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 15, 10278i. Katsuya Jnouye.

32483. Применение реакции Байера-Виллигера к синтезу дигидрокумарина. Клер-Бори, Менцер (Application de la réaction de Baeyer-Villiger à la synthèse de la dihydrocoumarine. Clerc-Bory Monique, m-me, Mentzer Charles), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 19, 1316—1318 (франц.)

Действием трифторнадуксусной к-ты (I) на инданон (II) синтезирован дигидрокумарин (III), строение которого подтверждено дегидрированием в кумарин (IV). К суспензии 78 *г* Na_2HPO_4 в смеси 90 *мл* CH_2Cl_2 и 0,12 моля II постепенно добавляют 0,216 моля ангидрида I в смеси 4,9 *мл* 84%-ной H_2O_2 с 30 *мл* CH_2Cl_2, кипятят 30 мин., отгоняют р-ритель и извлекают эфиром III, выход 45%, т. кип. 146—149°/15 *мм*, $n^{18,5}$, 1,5495, $d_4^{18,5}$ 1,169, 3 *г* III и 1,5 *г* S нагревают 12 час. при 250—300° и получают IV, выход 1,5 *г*, т. пл. 65°. Д. В.

32484. Трехфтористый бор как новый конденсирующий агент в реакции Пехмана. Шах, Шах, Шах (Boron trifluoride as a new condensing agent in the Pechmann reaction. Shah L. G., Shah G. D., Shah R. C.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 5, 302—304 (англ.)

Резорцин (I), метиловый эфир β-резорциловой к-ты (II) и β-резорциловая к-та (III) конденсируются с ацетоуксусным эфиром (IV) в присутствии эфирата BF_3 с образованием производных 7-оксикумарина. В этих условиях производные 5-оксикумарина не образуются, а резацетофенон (V) в конденсацию с IV не вступает. При взаимодействии II и IV в $C_6H_5NO_2$ в присутствии газообразного BF_3 при 0—5° получена смесь метиловых эфиров 5-окси-(VI) и 7-окси-(VII)-4-метилкумаринкарбоновых-6 к-т; в аналогичных условиях V дает 4-метил-5-окси-6-ацетилкумарин (VIII). Отмечается, что в описанных р-циях эфират BF_3 действует аналогично H_2SO_4, тогда как газообразный BF_3 действует аналогично безводн. $AlCl_3$. К р-ру 5,5 *г* I и 6,6 *г* IV в 20 *мл* эфира добавляют при охлаждении 14 *г* эфирата BF_3. Через ~12 час. отфильтровывают 7-окси-4-метилкумарин (IX), т. пл. 185—186° (из сп.). Фильтрат выливают в холодную воду и получают дополнительное кол-во IX, общий выход 4,5 *г*. Смесь 4,2 *г* II, 3,2 *г* IV и 7 *г* эфирата BF_3 нагревают 2 часа при 100°, выливают на лед и получают VII, выход 0,7 *г*, т. пл. 212—214° (из сп.). Аналогичный результат получен при проведении этой р-ции в $C_6H_5NO_2$. Р-р 9,7 *г* IV и 12,8 *г* II в 100 *мл* $C_6H_5NO_2$ насыщают BF_3 при 0—5°. Через ~12 час. при ~20° нагревают 2 часа при 70—80°, по охлаждении выливают в воду, р-ритель отгоняют с паром и получают VI, выход 1,4 *г*, т. пл. 185—187° (из сп.), и VII, выход 0,6 *г*. Смесь 3,8 *г* III, 3,25 *г* IV и 7 *г* эфирата BF_3 нагревают 2 часа при 100° и выделяют 7-окси-4-метилкумаринкарбоновую-6 к-ту, выход 0,2 *г*, т. пл. 284—285° (из сп.). Р-р 10,2 *г* V и 8,7 *г* IV в 130 *мл* $C_6H_5NO_2$ насыщают при 0—5° BF_3 и получают VIII, выход 0,4 *г*, т. пл. 164—165° (из сп.). М. Б.

32485. Изомерия С-метилхромонов. Мукерджи, Сешадри (Ring isomerism in C-methyl chromones. Mukerjee S. K., Seshadri T. R.), Chemistry and Industry, 1955, № 32, 1009 (англ.)

Показано, что при синтезе хромона циклизацией 1,3,6-триокси-2(4)-метилацетофенона действием $(CH_3CO)_2O$ образуются два изомера: 2,6-диметил-5,7-диоксихромон (эвгенитол) (I), выход 25%, т. пл. 290—292° (из ацетона-сп.); диацетат, т. пл. 200—202°, и 2,8-диметил-5,7-диоксихромон (изоэвгенитол) (II), выход 0,23%, т. пл. 236—237°. I и II (в соотношении 0,05 : 0,2) образуются также при деметилировании 5-окси-7-метокси-2,6-диметил- и 5,7-диметокси-2,8-диметилхромонов кипячением в $(CH_3CO)_2O$ с HJ. Д. В.

32486. Сравнение соединений этилендиоксифенила и метилендиоксифенила как синергистов пиретринов. Прилл, Смит (Comparison of ethylenedioxyphenyl and methylenedioxyphenyl compounds as extenders for pyrethrins. Prill Edward A., Smith William Richard), Contribs Boyce Thompson Inst., 1955, **18**, № 4, 187—192 (англ.)

Синтезированы N-изобутиламид 3,4-метилендиоксикоричной к-ты (I) и 2-(3,4-метилендиоксифенил)-5,5-диэтил-1,3-диоксан (II), принадлежащие к классу соединений, известных как синергисты пиретринов, а также аналоги I и II — N-изобутиламид 1,4-бензодиоксан-6-акриловой к-ты (III) и 2-(1,4-бензодиоксанил-6)-5,5-диэтил-1,3-диоксан (IV); показано, что III и IV не

I, III R = $-CH=CHCONHCH_2CH(CH_3)_2$

II, IV R = $-CHOCH_2C(C_2H_5)_2CH_2O$ (цикл)

$(CH_2)_n$ — R

I, II. $n = 1$; III, IV $n = 2$

являются синергистами пиретринов. I, т. пл. 119—120° (из этилацетата) синтезирован р-цией хлорангидрида 3,4-метилендиоксикоричной к-ты в бензольном р-ре с избытком изобутиламина. III, т. пл. 144—144,5° (из водн. сп.), синтезирован аналогично из хлорангидрида (V) 1,4-бензодиоксанакриловой (VI) к-ты, для получения которой смесь 0,12 моля 1,4-бензодиоксана, т. кип. 212—215°, 0,17 моля N-метилформанилида и 0,17 моля $POCl_3$ нагревают 2 часа при 100°, образующийся 1,4-бензодиоксанальдегид-6 (VII), выход 37%, т. пл. 51—51,5° (из петр. эф.-эф.) нагревают (3 часа, 100°) с 2 молями малоновой к-ты в смеси пиридина с морфолином (30 : 1) и получают VI, т. пл. 190—191° (из водн. сп.); VI р-цией с $SOCl_2$ превращают в V. II (выход 80%, т. кип. 155—156°/3 *мм*, n_D^{25} 1,5238, d_{25} 1,1465, синтезирован конденсацией 0,2 моля пиперональ с 0,3 моля 2,2-диэтил-1,3-пропандиола (VIII) в 200 *мл* толуола в присутствии 1 *г* *п*-толуолсульфокислоты (IX). Аналогично из 0,073 моля VII, 0,14, моля VIII и 1,5 *г* IX в 200 *мл* бензола получен IV, т. кип. 173—180°/3 *мм*, n_D^{25} 1,5311, d_{25} 1,1359. Д. В.

32487. Каталитические превращения этиленсульфида и этандитиола. Юрьев Ю. К., Герман Л. С., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 13, 2527—2529

Установлено, что этиленсульфид (I) при контакте с Al_2O_3 при 220° в токе N_2 или H_2S образует дитиан-1,4 (II). С повышением т-ры р-ции до 400° выход II уменьшается. Этандитиол-1,2 (III) в аналогичных условиях в токе N_2 не изменяется, при 300° дает II, при 380° — разлагается. Через трубку с Al_2O_3 пропускают 0,16 моля I со скоростью 8—10 капель/мин в токе N_2 при 220° и получают II, выход 41%, т. пл. 110—111° (из эф.).

В токе H_2S получают II с выходом 94%. Аналогично из 0,1 моля III в токе N_2 (скорость 5—6 капель/мин) получают II, выход 51%. Р. Ж.

32488. **Тетрагидротиофен и его производные.** Рунге, Профт, Друкс (Über Tetrahydrothiophen und seine Derivate. Runge F., Profft E., Drux R.), J. prakt. Chem., 1955, 2, № 5—6, 279—292 (нем.)

Исследованы некоторые р-ции тетрагидротиофена (I), синтезированного взаимодействием 1,4-дибромбутана (II) с Na_2S, и тетрагидротиофендикарбоновой-2,5 к-ты (III). Нагреванием 15 час. при 200° с 2 молями S I дегидрирован в тиофен с выходом 27,9%. При хлорировании I в CCl_4 в присутствии J_2 получены 2,3,4,5-тетрахлортетрагидротиофен (IV) и его изомер с т. пл 173—175° (из петр. эф.), 2,2,3,4,5,5-гексахлортетрагидротиофен (V) и колеблющееся кол-во 2,3- и 2,4-дихлортиофенов (VIа и VIб). Строение IV доказано дехлорированием спирт. р-ром NaOH в VIб, 2,5- и 3,4-дихлортиофены (VIв и VIг). Кипячением V с водн. суспензией Zn-пыли получен VIб, выход 45,6%. Бромированием I в $CHCl_3$ на холоду синтезирован 1,1-дибромтетрагидротиофен, выход 98%, т. пл. 79°, превращенный р-цией с разб. холодным р-ром NaOH в тетрагидротиофеноксид-1, выход 74,3%, т. кип. 106°/12 *мм*, n_D^{20} 1,5210. Хлорирование I в разб. CH_3COOH привело к расщеплению цикла и образованию 1-хлорбутансульфохлорида-4 (VII), восстановленного Sn и HCl в 1-хлорбутантиол-4 (VIII). Расщеплением цикла сопровождалось также взаимодействие I с $AlCl_3$ в C_6H_6, причем в результате взаимодействия образующегося 1,4-дихлорбутана с C_6H_6 получен 1,4-дифенилбутан (IX). При нагревании I с CH_3COCl в присутствии $ZnCl_2$ получен 1-хлорбутантиолацетат-4 (X), гидролизованный H_2SO_4 в CH_3OH в VIII; аналогично получен 1-хлорбутантиолбензоат-4, выход 7,3%, т. кип. 192—194°/10 *мм*, n_D^{20} 1,5734. Р-цией III с $SOCl_2$ при 20° синтезирован соответствующий дихлорангидрид (IIIа), выход 66%, т. кип. 142°/10 *мм*, n_D^{20} 1,5445, превращенный в диамид (IIIб), дихлоргидрат *бис*-диэтиламида (IIIв) и *бис*-диэтиламиноэтиловый эфир (IIIг). С целью исследования бактерицидных свойств получены иодэтилат (XIа) и бром-δ-бромбутилат (XIб) тетраметиленсульфония и бромид тетраметилен-*бис*-тетраметиленсульфония $([CH_2(CH_2)_2CH_2S(CH_2)_4SCH_2(CH_2)_2CH_2]^{2+}2Br^-)$ (XIв). XIа нагреванием с водн. р-ром KOH превращен в бутен-1-ил-этилсульфид (XII), гидрированный в CH_3OH над Pd в бутилэтилсульфид, выход 52,5%, т. кип. 143—145°, n_D^{20} 1,6527. В р-р 7,8 *кг* NaBr в 4 *л* разб. H_2SO_4 (1 : 3) приливают 2,22 *кг* тетрагидрофурана в 3 *л* конц. H_2SO_4, кипятят 3 часа и получают II, выход 84,5%, т. кип. 80°/12 *мм*. В р-р 4 *кг* Na_2S в 4,5 *л* воды приливают (2 часа) смесь 4,25 *кг* II и 0,5 *л* спирта, кипятят 4 часа, перегоняют с паром и получают I, выход 55,2%, т. кип. 120—121°. Смесь 1 моля I, 0,6 *г* J_2 в 100 *мл* CCl_4 медленно пропускают через трубку, наполненную пемзой, навстречу току Cl_2, фракционируют и получают IV, выход 78,5%, т. кип. 118—122°/12 *мм*, n_D^{20} 1,5745, и V, т. кип. 140—144°/11 *мм*; при подаче Cl_2 в верхнюю часть трубки получают с хорошим выходом VIа и VIб. В кипящий р-р 320 *г* NaOH в смеси 0,5 *л* воды и 0,7 *л* спирта постепенно добавляют 1,81 моля IV, кипятят 10 час. и перегоняют с паром VIб, т. кип. 174°, n_D^{20} 1,5684, VIв, т. кип. 161°, n_D^{20} 1,5602 и VIг, т. кип. 185°, n_D^{20} 1,5794. В 0,8 *л* холодного насыщ. р-ра Cl_2 в 75%-ной CH_3COOH пропускают Cl_2, постепенно приливают 1 моль I и получают VII, выход 28,6%, т. кип. 123°/12 *мм*. К кипящей смеси 20 *г* Sn и 50 *мл* конц. HCl постепенно приливают 0,05 моля VII и получают VIII, выход 45,1%, т. кип. 64°/20 *мм*, n_D^{20} 1,4909. Смесь 0,2 моля I и 15 *г* $AlCl_3$ в 80 *мл* C_6H_6 нагревают 15 час. при 120° и получают IX, выход 17,7%, т. кип. 183°/12 *мм*, т. пл. 51,5°. Смесь 0,5 моля I, 0,5 моля CH_3COCl и 5 *г* $ZnCl_2$ нагревают 24 часа при 140° и получают X, выход 15,1%, т. кип. 96°/10 *мм*, n_D^{20} 1,4915. В 250 *мл* эфира насыщ. при 0° NH_3 добавляют 0,075 моля IIIа и отделяют IIIб, выход 47,5%, т. пл. 186° (из воды). К р-ру 0,2 моля $NH(C_2H_5)_2$ в 50 *мл* C_6H_6 прибавляют 15 *г* IIIа в 50 *мл* C_6H_6 и отделяют IIIв, выход 84,5%, т. пл. 206°. К 0,077 моля β-диэтиламиноэтилового спирта в 20 *мл* C_6H_6 приливают при охлаждении 0,039 моля IIIа в 10 *мл* C_6H_6, кипятят 1 час и получают IIIг, выход 58,5%, т. кип. 184°/1 *мм*, n_D^{20} 1,4857. Смесь 0,1 моля I и 0,1 моля C_2H_5J нагревают 4 часа при 45° и получают XIа, выход 64,3%, т. пл. 53,5°; из 0,25 моля I и 0,25 моля II (6 час., 90°) получают XIб, выход 83%, т. пл. 92° (из абс. сп.); аналогично из 0,125 моля II и 0,25 моля I получают XIв, выход 87%, т. пл. 112°. Смесь 73 *г* KOH в 190 *мл* воды и 0,25 моля XIа нагревают 15 час. при 110°, перегоняют с паром и извлекают эфиром XII, выход 44,5%, т. кип. 132—134°, n_D^{20} 1,4752. Д. В.

32489. **Присоединение диенов к замещенным тиофенсульфонам.** Дук (Diene Additions of Substituted Thiophen Sulphones. Duck E. W.), Research, 1955, 8, № 9, S47—S48 (англ.)

Осуществлена конденсация замещ. тиофенсульфонов с диенофилами, приводящая к отщеплению SO_2 и образованию производных циклогексадиена. Предполагается, что р-ция идет с образованием промежуточных эндосульфопроизводных, однако, последние выделить не удалось. Взаимодействие 3,4-дифенилтиофен-1,1-диоксида (I) с малеиновым ангидридом (II) дает ангидрид 7,8-дифенилбицикло-(2,2,2)-октено-7-тетракарбоновой-2,3,5,6 к-ты, т. пл. 358°. Нагревание I с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой к-ты (III) при 180—190° (5 час.) дает 4,5-дифенилфталевую к-ту, т. пл. 208°. Взаимодействием 2,4,3,5-тетрафенилтиофен-1,1-диоксида (IV) с II при 130° (9 час.) получен ангидрид тетрафенил-1,2-дигидрофталевой к-ты, т. пл. 242°; р-ция IV со стильбеном при 310° (28 час.) дает 2,2-дигидрогексафенилбензол, т. пл. 410°; р-ция IV с III при 195° (5 час.) дает диметиловый эфир тетрафенилфталевой к-ты, т. пл. 256°, с фенилацетиленом при 170—180° (6 час.) дает пентафенилбензол, т. пл. 247°. С *n*-бензофеноном, 1,4-нафтохиноном и диметиловым эфиром азодикарбоновой к-ты IV не реагирует. Р-ция 2,3-бензотиофен-1,1-диоксида с III при 180—185° (8 час.) дает нафталиндикарбоновую-1,2 к-ту, т. пл. 175°; с II р-ция не идет. В. В.

32490. **Введение серы в органические соединения. VII. 1,2-дитиолтионы-3 с алифатическими или пиридиновыми заместителями.** Легран, Лозах (Sulfuration des composés organiques (VII). Dithiole-1,2-thiones-3 comportant des substituants aliphatiques ou pyridiniques. Legrand Louis, Lozac'h Noël), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 1, 79—83 (франц.)

Нагреванием P_2S_5 в ксилоле с метиловыми эфирами 2-метил-3-оксовалериановой (Iа), 3-(пиридил-3)-(IIа) и 3-(пиридил-4)-(IIIа)-2-метил-3-оксопропионовой к-т и с этиловыми эфирами 3-оксо-(IVа), 2-этил-3-оксо-(Vа) валериановой, 2-этил-3-оксомасляной-(VIа), 2-этил-(VIIа), 3-(пиридил-2)-(VIIIа), 3-(пиридил-3)-(IXа), 3-(пиридил-4)-(Xа), 3-(пиридил-3)-2-этил-(XIа), 3-(пиридил-4)-2-этил-(XIIа), 3-(пиридил-3)-2-бутил-(XIIIа), 3-(пиридил-3)-2-фенил-(XIVа) и 3-(пиридил-4)-2-фенил-(XVа)-3-оксопропионовой к-ты синтезированы соответственно

5-этил-(Iб), 5-(пиридил-3)- (IIб), 5-(пиридил-4)- (IIIб)-4-метил-1,2-дитиолтионы-3 и 5-этил-(IVб), 4,5-диэтил-(Vб), 4-этил-5-метил-(VIб), 4-этил-(VIIб), 5-(пиридил-2)-(VIIIб), 5-(пиридил-3)- (IXб), 5-(пиридил-4)-(Xб), 4-этил-5-(пиридил-3)- (XIб), 4-этил-5-(пиридил-4)-(XIIб), и 4-бутил-5-(пиридил-3-)-(XIIIб), 4-фенил-5-(пиридил-3)-(XIVб) и 4-фенил-5-(пиридил-4)-(XVб)-1,2-дитиолтионы-3. Кипячением 20 мин. в тетралине этиловых эфиров бензоилмасляной или бензоилуксусной к-т или ацетоуксусного эфира (XVI) с P_2S_5 синтезированы 4-этил-5-фенил-[выход 22%, т. пл. 60° (из сп.)], 5-фенил-(выход 28%, т. пл. 125°) и 5-метил-(выход 30%, т. пл. 33°)-1,2-дитиолтионы-3; при проведении синтеза в ксилоле выходы этих в-в значительно ниже. 94 *г* метилового эфира никотиновой к-ты (XVII) конденсируют с 80 *г* $C_2H_5COCH_3$ в присутствии 38 *г* CH_3ONa и получают IIa, выход 18 *г*, т. кип. 122—123°/2 *мм*. Аналогично из метилового эфира изоникотиновой к-ты (XVIII) получают IIIa, выход 25%, т. кип. 118—120°/2 *мм*, т. пл. 55—56° (из эф.). Смесь 54 *г* этилового эфира циануксусной к-ты и C_2H_5-MgBr (из 110 *г* C_2H_5Br) оставляют на 12 час. и получают IVa, выход 42%, т. кип. 90°/16 *мм*. К кипящей смеси спирт. р-ра C_2H_5ONa (из 11,5 *г* Na) и 0,5 моля XVI добавляют (2 часа) 60 *г* C_2H_5Br и получают VIa, выход 52 *г*, т. кип. 84—86°/17 *мм*. Аналогично из пропионилуксусного эфира получают Va, выход 46%, т. кип. 94°/17 *мм*; из этиловых эфиров никотиноил- и изоникотиноилуксусных к-т — XIa, т. кип. 120-130°/2 *мм*, и XIIa, т. кип. 120—125°/2 *мм*; XIIIa, т. кип. 100—110°/2 *мм*, получают аналогично XIa с C_4H_9Br. К 11,5 *г* Na в 300 *мл* эфира постепенно приливают смесь 58 *г* $C_3H_7COOC_2H_5$ и 37 *г* $HCOOC_2H_5$, кипятят 3 часа и получают VIIa, выход 35%, т. кип. 64—66°/16 *мм*. К смеси 12 *г* этилового эфира пиколиновой к-ты, 4,1 *г* Na и 7 *мл* спирта приливают VIIIa, выход 62%, т. кип. 120—130°/2 *мм*. Аналогично из этиловых эфиров (XVII и XVIII) получают IXa, выход 50%, т. кип. 132—133°/1—2 *мм*; и Xa, выход 63%, т. кип. 132—135°/1—2 *мм*. Смесь 54 *г* этилового эфира XVII, 46 *г* этилового эфира фенилуксусной к-ты и 6,4 *г* Na нагревают 4 часа при 90—95° и получают XIVa, т. кип. 168—170°/2 *мм*, т. пл. 65°. Аналогично из этилового эфира XVIII получают XVa, т. пл. 105° (из эф.). Смесь 10 *г* Ia и 10 *г* P_2S_5 в 75 *мл* ксилола кипятят до прекращения выделения газа, добавляют 200 *мл* C_6H_6, кипятят и получают Iб, т. пл. 29° (из сп.); аналогично получают IVб, т. пл. 21° (из сп.); Vб, т. пл. 46° (из сп.); VIб, т. пл. 41,5° (из сп.); VIIб, т. пл. 21° (из сп.); XIб, выход 5%, т. пл. 95°, оксим, т. пл. 191° (из сп.). Смесь 10 *г* IIa и 30 *г* P_2S_5 в 200 *мл* ксилола кипятят 1 час, приливают 100 *мл* C_6H_6 и р-р 25 *г* NaOH в 100 *мл* спирта и 100 *мл* воды и получают IIб, т. пл. 120°, аналогично получают IIIб, т. пл. 143°; VIIIб, т. пл. 187°; IXб, выход 7%, т. пл. 151°; Xб, т. пл. 217° (из сп.); XIIб, т. пл. 105°; XIIIб, т. пл. 62°; оксим, т. пл. 165°; XIVб, выход 73%, т. пл. 162°, и XVб, т. пл. 189°. Сообщение VI см. РЖХим, 1955, 31631. Д. В.

32491. Относительно строения «ацетонпиррола». Ротемунд, Гейдж (Concerning the structure of «acetonepyrrole». Rothemund Paul, Gage Clarke L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 12, 3340—3342 (англ.)

Частично подтверждено строение «ацетонпиррола» (I), предложенное ранее Челинцевым и Троновым (ЖРФХО, 1916, **48**, 105, 127). При гидрогенолизе I над меднохромитным или Ni-катализатором получены пиррол (II), 2-изопропилпирролидин (III), 2-изопропилпиррол (IV), 2,5-диизопропилпирролидин (V), 2,5-диизопропилпиррол (VI) и небольшое кол-во в-ва состава $C_{14}H_{24}N_2$ (VII). На основании исследования продуктов гидрогенолиза найдено, что по крайней мере 3 из четырех мостиковых атомов C в I связаны с пиррольными ядрами в α-положении. При пиролизе I с Zn-пылью выделены IV, II, 2-этил-5-изопропилпиррол (VIII) и два в-ва состава $C_9H_{11}N$ (IX) и $C_{13}H_{17}N$ (X). I получен с выходом 88% по ранее описанной методике (Dennstedt, Zimmerman, Ber., 1887, **20**, 850, 2449) при применении в качестве катализатора CH_3SO_3H. 55 *г* I гидрировали над 10 *г* Ni-катализатора (Riener, J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 1130) в 200 *мл* диоксана (150 *ат*, 240°, 22,5 часа), выделено 2 *г* II, 1,5 *г* III, т. кип. 141—142°, *n* (здесь и далее n_D^{25}), 1,450, 10,5 *г* IV, т. кип. 171—172°/741 *мм*, *n* 1,491, *d* (здесь и далее d_4^{25}) 0,908, 1,5 *г* V, т. кип 171—173°/741 *мм*, *n* 1,451, *d* 0,832; хлорплатинат, т. пл. 199—201°; 4,5 *г* диизопропилдипиррола, т. пл. 167—171°/22 *мм*, *n* 1,505, *d* 0,956; хлоргидрат, т. пл. 184—186°, 14 *г* VI, т. кип. 83—86°/10, *мм*, *n* 1,484, *d* 0,887. Кол-во полученных II—VI соответствует не менее 69,4% числа мостиковых атомов C в I. 26,8 *г* I гидрировали над 10 *г* меднохромитного катализатора в 175 *мл* диоксана (215°, 204 *ат*, 6,5 часа). По удалении диоксана и катализатора при стоянии выпадал осадок, из которого обработкой холодным ацетоном выделены I и VII, т. пл. 197,5—198,0° (из этилацетата и ацетона); хлоргидрат плавится > 350°; пикрат, т. разл. 285° (CH_3OH), возгоняется при 235°. При нагревании смеси 200 *г* I и 50 *г* Zn-пыли отгонялось 131 *г* желтого масла, из которого получено 42 *г* II, 13 *г* IV, т. кип. 67—70°/11 *мм*, 4,5 *г* VIII, т. кип. 85—88°/11 *мм*, *n* 1,488, *d* 0,889, 3 *г* IX, т. пл. 101—101,5° (из сп.), и 6 *г* X, т. пл. 58—60°. Для идентификации некоторые из соединений, образующихся при гидрогенолизе и пиролизе I, получены встречным синтезом. Добавляли по каплям 1 моль II в 150 *мл* эфире к 1 молю CH_3MgJ в 500 *мл* эфира, затем добавляли 1 моль *изо*-C_3H_7Br (XI), нагревали 2,5 часа, гидролизовали р-ром NH_4Cl, перегоняли с паром и получали 30 *г* III и 16 *г* VI, т. кип. 87—90°/11 *мм*. Аналогично, но с 2 молями CH_3MgJ в 1 *л* эфира, получали IV, выход 7,8%; VI, выход 11,2%, и 2,3,5-триизопропилпиррол, выход 11,9%, т. кип. 99—102°/10 *мм*, *n* 1,481, *d* 0,871. При добавлении по каплям 1 моля CH_3MgJ в 500 *мл* эфира и при последующем взаимодействии с 1 молем XI получали IV, выход 10,5%, и VI, выход 0,9%. К 2-изопропилпирролмагнийбромиду (из 0,25 моля IV и 0,3 моля C_2H_5MgBr, в 200 *мл* эфира) добавляли 0,25 моля C_2H_5Br, нагревали 1 час и получали VIII, выход 42.5%, т. кип. 81—84°/10 *мм*. Замещ. пирролидины получали из соответствующих пирролов при гидрировании над скелетным Ni (W-4) в диоксане: из IV (204 *ат*, 190°, 8 час.) получали III, выход 45,8%, т. кип. 48—51°/20 *мм*, *d* 0,835; хлорплатинат, т. пл. 138—140°; из VI (192 *ат*, 185°, 5 час.) — V, выход 55,2%, т. кип. 63—67°/10 *мм*, а из VIII (153 *ат*, 190°, 4 часа) — 2-этил-5-изопропилпирролидин, выход 53%, т. кип. 171—172°/743 *мм*, *n* 1,442, *d* 0,832; хлоргидрат, т. пл. 195—200°. В. А.

32492. По поводу окончательного выяснения строения одного из промежуточных продуктов синтеза индолов по Э. Фишеру. Плинингер, Ногради (Notiz zur endgültigen Aufklärung eines Zwischenprodukts der E. Fischerschen Indolsynthese. Plieninger Hans, Nógrádi Inge), Chem. Ber., 1955, **88**, № 12, 1964 (нем.)

При кипячении 200 *мг* хлоргидрата α-имино-β-(2-аминофенил)-γ-бутиролактона (I) (получен действием HCl-CH_3COOH на фенилгидразон α-кето-γ-бутиролактона (II) (см. Chem. Ber., 1950, **83**, 273)) со смесью 1 *мл* конц. HCl и 1 *мл* лед. CH_3COOH (1,5 мин.) образуется производное индола (III), т. пл. 208° (из сп.). Таким образом, I является промежуточным продуктом синтеза III из II по Фишеру (см. Harra-

dence R., Lions J., J. Proc. Roy Soc. South Wales, 1939, **72**, 221). Л. Я.

32493. О двух геометрических изомерах этилового эфира α-фенилацетамино-β-пиперидиноакриловой кислоты. Бальтацци (A propos des deux formes géométriques de l'α-phénylacétamino β-piperidinoacrylate d'éthyle. Baltazzi Évanguélos), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 17, 1711—1713 (франц.)

Взаимодействием этилового эфира α-формилфенацетуровой (бензилпенальдиновой) к-ты (**I**) с пиперидином (**II**) по ранее описанной методике (Süs, Liebigs Ann. Chem., 1951, **571**, 201) получен этиловый эфир α-фенилацетамино-β-пиперидиноакриловой к-ты с т. пл. 146—147° (из этилацетата) (**IIIa**). **IIIa** кипячением (2 часа) с 1 н. р-ром KOH в CH_3OH превращен в свой геометрич. изомер (**IIIб**), выход 42—50%, т. пл. 162—163° (из этилацетата). При более продолжительном нагревании со спирт. щелочью или недолгом кипячении с 20%-ной HCl **III** разлагается, образуя фенилуксусную к-ту и **II**; при нагревании **IIIa** с водн. р-ром KOH тоже происходит разложение; на холоду щелочь не действует на **IIIa**; кипячение с CH_3OH и плавление не вызывает превращения **IIIa в IIIб**. **IIIa** и **IIIб** с 2,4-динитрофенилгидразином дают динитрофенилгидразон **I**, т. пл. 195—196° (из сп.). При действии $N_2H_4 \cdot H_2O$ (сп., 48 час., 15—20°) **IIIa** и **IIIб** образуют стереоизомерные гидразиды α-фенилацетамино-β-пиперидиноакриловой к-ты. Эти гидразиды легко отщепляют **II** (особенно в присутствии H^+), образуя 4-фенилацетиламинопиразолон-5 (**IV**), т. пл. 222—223° (из CH_3OH); диацетильное производное, т. пл. 166,5° (из сп.). **IV** можно получить также из **I** и $N_2H_4 \cdot H_2O$. Автор приписывает **IIIa** *цис*-, а **IIIб** *транс*-расположение H-атома и $COOC_2H_5$-группы. Основанием для этого служит устойчивость **IIIб** к гидролизу (изучение моделей показывает пространственные препятствия у **IIIб**) и ИК-спектры (менее симметричная форма **IIIa** имеет в спектре больше линий). УФ-спектры **IIIa** и **IIIб** почти идентичны. Сделан вывод, что превращение **IIIa в IIIб** идет быстрее, чем гидролиз **IIIa**. Автор объясняет превращение **IIIa в IIIб** предварительной поляризацией двойной связи, причем образуется более стабильная форма. Н. В.

32494. Изучение реакции конденсации ацетилена с аммиаком. V. Каталитический синтез пиридинов. Исигуро, Кубота, Кимура, Симомура. VI. Синтез β-пиколина, 3,5-лутидина и 2,4,6-коллидина. Исигуро, Кубота 、アセチレンとアンモニアの縮合に關する研究. 第5報. 接觸的合成法によるピリジンの製造. 石黒武雄, 久保田晴壽, 木村治. 下村滋. 第6第報. β-Picoline, 3,5-Lutidine, 2,4,6-Collidineの合成, 石黒武雄, 久保田晴壽), 藥學雜誌. Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 10, 1009—1013, 1100—1104 (япон.; рез. англ.)

Сообщение V. Описан синтез пиридина и его гомологов пропусканием смеси газообразных ацетилена, NH_3 и CH_3OH над катализаторами $CdWO_4$ или $CdCrO_4$ на фуллеровой земле. Установлено влияние т-ры р-ции, молярного соотношения газов в смеси, поверхностной активности и конц-ии катализатора на выход C_5H_5N. Найдено, что C_5H_5N также образуется при взаимодействии CH_3CHO или $CH_3CH{=}CHCHO$ с NH_3 и CH_3OH или HCHO, акролеином или $CH_2{=}CHCH_2OH$ вместо CH_3OH с C_2H_2 и NH_3 в тех же условиях.

Сообщение VI. Смесь паров $CH_2{=}CHCH_2OH$ или $CH_2{=}CHCH_2NH_2$ (**I**) и NH_3 пропускают над катализатором $Cd_3(PO_4)_2$ (**II**) или $CdWO_4$ (**III**) и фуллеровой землей (**IV**) при 350—400° и получают в виде основного продукта β-пиколин, а побочного — 3,5-лутидин. Аналогично C_2H_2 и **I** над **II** и **IV** дают C_5H_5N; C_2H_2, NH_3 и ацетон над катализаторами $CrWO_4$ и **III** или $CdCrO_4$ и $PbCrO_4$ на **IV** при 400° с хорошим выходом дают 2,4,6-коллидин (**V**). Ацетон и NH_3 над катализаторами **II** и **III**, ZnO или Al_2O_3 при 350—400° дают с хорошим выходом **V** и как побочные продукты мезитилен и окись мезитила. Очень мало C_5H_5N образуется при пропускании паров N-метилпиррола над катализаторами **II** и **IV** при 400°. Сообщение IV см. J. Pharmac. Soc. Japan, 1952, **72**, 899—904. М. Г.

32495. Ацилирование 2,6-лутидина в присутствии фениллития. Голдберг, Левин (The course of the acylation of 2,6-lutidine in the presence of phenyllithium. Goldberg Newton N., Levine Robert), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 18, 4926—4927 (англ.)

При добавлении C_6H_5COCl (**I**) к смеси C_6H_5Li, 2,6-лутидина (**II**) и $C_6H_5COOCH_3$ (**III**) получены 2-фенацил-6-метилпиридин (**IV**), его Li-производное (**V**) и бензойный эфир енольной формы **IV** (**VI**). Получение **V** и **VI** указывает на то, что **IV** образует в реакционной смеси анион. Полученный результат подтверждает предложенную ранее схему ацилирования метилированных пиридиновых оснований действием сложных эфиров, по которой на одной из стадий образуется указанный анион (Weiss M. J., Hauser C. R., J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 2023; Goldberg N. N., 1952, **74**, 5217 и ранее). При взаимодействии C_6H_5Li с **IV** соответствующий третичный спирт не получается и образуется Li-производное кетона, которое при действии **I** дает смесь, содержащую **IV**, **V** и **VI**. К эфир. р-ру 0,2 моля C_6H_5Li прибавляют 0,2 моля **II** и 0,1 моля **III**, кипятят 30 мин., добавляют р-р 0,1 моля **I** в 50 *мл* эфира, кипятят 2 часа и после описанной ниже обработки получают **IV**, выход 66,8%, т. кип. 143—145°/1 *мм*; пикрат, т. пл. 180—181°, **VI**, выход 10,8%, т. пл. 137—138°, и **V**, выход 18%. К эфир. р-ру 0,1 моля C_6H_5Li прибавляют р-р 0,1 моля **IV** в 50 *мл* эфира, затем 0,1 моля **I** в 50 *мл* эфира, кипятят 2 часа, выливают в смесь 300 *г* льда и 100 *мл* воды, из осадка экстракцией петр. эфиром извлекают **VI**, выход 44,8—46,7%, в остатке **V**, выход 46,1—46,5%. Из первоначального фильтрата выделяют **IV**, выход 5,2—6,2%. Ю. В.

32496. Улучшенный синтез 3-хлорпиридина. Райс, Лондерган (An improved synthesis for 3-chloropyridine. Rice Harold L., Londergan Thomas E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 17, 4678—4679 (англ.)

При пропускании смеси паров пиррола (**I**) и $CHCl_3$ через трубку пирекс при 550° получен 3-хлорпиридин (**II**) с выходом 33%, при 500° — с выходом 20—25%. При т-рах $<$500° возрастало кол-во непрореагировавших исходных; при т-рах $>$600° увеличивалось смолообразование. Оптимальное соотношение $CHCl_3$: **I** = 5 : 1 при одновременном пропускании N_2 (1 объем на 3 объема реакционной смеси) и продолжительности контакта ~3 сек. В описанных условиях наряду с **II** образуется также 2-хлорпиридин (**III**), выход 2—5%. В условиях р-ции взаимных превращений **II** и **III** не происходит. Катализатором р-ции является стекло трубки. Механизм р-ции, повидимому, аналогичен образованию хлорнафталина из инденилнатрия и $CHCl_3$ (Parham, Reiff, Abstracts of Papers Cincinnati Meeting of the A. C. S., March 29 to April 7, 1955, 20 N). Попытки воспроизвести синтез **II** из **I** и $CHCl_3$ в жидкой фазе в присутствии NaOH, C_2H_5Na и CH_3ONa привели к получению **II** с низкими и неустойчивыми выходами. Смесь 0,45 моля **I** и 2,25 моля $CHCl_3$ подают через подогреватель в трубку со скоростью 2—3 капли в 1 сек. с одновременным пропусканием N_2 со скоростью 600 *мл/мин*. Органич. слой экстрагируют 6%-ной HCl, экстракт подщелачивают 30%-ным р-ром NaOH, перегоняют с паром, дистиллат экстрагируют CH_2Cl_2 и из вытяжки выделяют **II**, т. кип. 77—78°/62 *мм*; пикрат, т. пл. 146—147° (из сп.), и **III**, т. кип. 81—85°/62 *мм*; пикрат, т. пл. 92—93,5° (из сп.). Ю. В.

32497. Превращения (3-пиридил)-метаналя. Вибаут, Валлингфорд, Ранг, Кеттенес (Conversions of (3-pyridyl)-methanal. Wibaut J. P., Wallingford H. P., Rang H. J., Kettenes D. K.), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 8—9, 1049—1055 (англ.)

Реакцией пиридил-3-магнийбромида с $HC(OC_2H_5)_3$ через ацеталь синтезирован (пиридил-3)-метаналь (I) с выходом 42—49%. I получен также с выходом 50% при восстановлении эфира никотиновой к-ты (II—к-та) действием $LiAlH_4$ (Micovic V. M., Mihailovic M. Lj., Recueil trav. chim., 1952, **71**, 970) с последующим окислением 3-пиридилметанола (III). В большинстве случаев I ведет себя как ароматич. альдегид; I в условиях р-ции Канниццаро дает смесь III и II. Взаимодействие I с $(CH_3CO)_2O$ приводит к пиридил-3-акриловой к-те (IV). Из I и гиппуровой к-ты (V) образуется азлактон (VI), который после гидрирования и гидролиза превращается в бензоильное производное β-пиридил-3-аланина (VII), а затем в β-пиридил-3-аланин (VIII). Конденсация I с иодметилатом 2-метилпиридина (IX) ведет к соли 1-(пиридил-3)-2-(1-метилпиридил-2)-этилена (X). При р-ции I с C_6H_5MgBr получается (пиридил-3)-фенилкарбинол (XI). I легко реагирует с димедоном (XII), образуя продукт конденсации (XIII). Обработка I конц. NH_4OH ведет к кристаллич. продукту р-ции, который не был выделен в чистом виде. Попытки превращения I в пиридоин при р-ции с KCN (Harries C., Lénart G. H., Liebigs Ann. Chem., 1915, **410**, 95) не удались. Все опыты проведены в токе N_2. 9,4 ммоля I обрабатывают при 0° 50%-ным NaOH (из 3 *г* NaOH), оставляют на 12 час., экстрагируют $CHCl_3$, из остатка по отгонке $CHCl_3$ получают пикрат III, выход 40%, т. пл. 156—157°; водн. щел. р-р нейтрализуют и обрабатывают $(CH_3COO)_2Cu$, Cu-соль разлагают H_2S, получают II, выход 50%, т. пл. 227—228°. Смесь 19 ммолей I, 34 ммолей $(CH_3CO)_2O$, 4 капель пиперидина и 2,5 *г* CH_3COOK кипятят 4 часа, разбавляют водой, получают IV, выход 29%, т. пл. 232,6—233,4° (разл., из лед. CH_3COOH); пикрат, т. пл. 194,5—195°. Смесь 9,3 ммоля I, 10 ммолей V, 26 ммолей $(CH_3CO)_2O$ и 7 ммолей CH_3COONa нагревают 30 мин. при 90—100°, выливают в 5—8 *мл* горячей воды, получают VI, выход 68%, т. пл. 161,8—162,6° (из C_5H_5N и из смеси сп.-$CH_3COOC_2H_5$, 1 : 1). VI гидрируют над Pd/C (~30% Pd) в лед. CH_3COOH, получают VII, выход 56—60%, т. пл. 185—186° (из сп.); пикрат, т. пл. 167—169°. 1,8 ммоля VII кипятят 2 часа с 5 *мл* 10%-ной HCl, охлаждают до 0°, удаляют C_6H_5COOH, фильтрат нейтрализуют Ag_2CO_3, обрабатывают H_2S, фильтруют и упаривают досуха, получают VIII, выход 53%, т. пл. 262—263° (из 80%-ного сп.); пикрат, т. пл. 187—189°. Смесь 5,1 ммоля I и 6,6 ммоля IX кипятят 1 час, добавляют несколько капель пиперидина, получают X, выход 60% т. пл. 185,8—186° (из смеси $CH_3COOC_2H_5$-сп.) Р-р C_6H_5MgBr (из 10 ммолей C_6H_5Br) и 7 ммолей I в эфире кипятят 30 мин., получают 1,1 *г* XI; пикрат, т. пл. 156,5—157°. Р-р 2,8 ммоля I и 5,7 ммоля XII в небольшом кол-ве спирта нагревают 10 мин. при 100°, получают XIII, выход 92%, т. пл. 180,2—180,3° (из сп.). Г. Ш.

32498. Восстановление диэтилового эфира 2,6-диметилпиридиндикарбоновой-3,4 кислоты действием алюмогидрида лития. Корнфелд (Lithium aluminum hydride reduction of diethyl 2,6-dimethyl-3,4-pyridinedicarboxylate. Kornfeld Edmund C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 16, 4425 (англ.)

Вопреки высказанному ранее предположению, что при действии $LiAlH_4$ на диэтиловый эфир 2,6-диметилпиридиндикарбоновой-3,4 к-ты (I) получается 2,4,6-триметил-3-оксиметилпиридин (II) (Jones R. G., Kornfeld E. C., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 107). Найдено что продукт восстановления является 2,3,6-триметил-4-оксиметилпиридином (III). Для доказательства II получен восстановлением этилового эфира 2,4,6-триметилпиридинкарбоновой-3 к-ты (IV), а также каталитич. восстановлением 2,6-диметил-3,4-ди-(оксиметил)-пиридина (V). К охлажд. до 0° р-ру 1,6 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* эфира прибавляют за 30 мин. смесь 8 *г* IV и 100 *мл* эфира, перемешивают 30 мин. при ~20°, осторожно обрабатывают 3 *мл* воды и 50 *мл* CH_3OH и насыщают CO_2; выпавший осадок экстрагируют горячим CH_3OH, вытяжку упаривают досуха, остаток извлекают $CHCl_3$, после упаривания фильтрат растворяют в ацетоне и пропускают HCl (газ); выход хлоргидрата II 2,1*г*, т. пл. 168—170° (из CH_3OH-ацетона); II, т. пл. 87—88,5° (из ацетона), р*Ka* в водн. р-ре 7,1. Р-р 1 *г* V в 50 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют над 1 *г* 5%-ного Pd/C (3 часа; 3,5 *ат*), получают III, выход 39%, т. пл. 127—128° (из ацетона), pK_a в водн. р-ре 7,30. Приведены ИК-спектры II и III. Ю. В.

32499. Конденсация хинолиновой кислоты с фенолом. Бастич, Голубович (Кондензациjа хинолинске киселине и фенола. Бастиħ Боривоjе Л., Голубовиħ Василиjе Б.), Гласник Хем. друштва, 1955, **20**, № 5, 291—297 (серб.; рез. англ.)

Вопреки сообщению Докса (Dox A. W., J. Amer. Chem. Soc., 1915, **37**, 1949) при конденсации ангидрида хинолиновой к-ты (I) с фенолом (II) в присутствии конц. H_2SO_4 образуется не фенолхинолинеин (III), а 4-оксифенил-3 (или 2)-карбоксипиридил-2 (или 3)-кетон (IV). Последний при нагревании с II в присутствии $SnCl_4$ дает III. При непосредственной конденсации I с II в присутствии $SnCl_4$ (130—160°, 10 час.) III образуется с меньшим выходом (8%). Нагревают (10 час., 120°) 3 *г* I, 6 *г* II и 2 *мл* H_2SO_4, выливают в воду, получают IV, выход 53%, т. пл. 215—217° (из абс. сп.). При действии на спирт. р-р IV в присутствии NH_4OH водно-спирт. р-ра $AgNO_3$ образуется Ag-соль состава $C_{13}H_7O_4NAg_2$. Нагреванием (4 часа, 140°) 1 *г* IV, 1 *г* II и 1 *мл* $SnCl_4$ получают III, выход 20%, т. пл. 280° (из бзл.); диацетилфенолхинолинеин (III, $(CH_3CO)_2O$, 150—160°, 18 час.), т. пл. 99—102° (из сп.). Восстановление III в 40%-ном KOH действием Zn (нагревание 6 час.) дает диоксидифенилпиридилкарбоновую к-ту, выход 30%, т. пл. 206—208° (из водн. сп.). Х. Г.

32500. О реакции ангидрида хинолиновой кислоты с аминами. I. Реакция с анилином, метиланилином и дифениламином. Внутримолекулярный ацидолиз N-замещенных амидов хинолиновой кислоты. Димитриевич, Тадич (О реакциjи анхидрида хинолинске киселине са аминима. I. Реакциjа са анилином, метиланилином и дифениламином. Интрамолекулска ацидолиза N-суституисаних хинолинаминских киселина. Димитриjевиħ Борħ М., Тадиħ Живорад Д.), Гласник Хем. друштва, 1955, **20**, № 3, 187—191 (серб.; рез. англ.)

При р-ции ангидрида хинолиновой к-ты (I—к-та) с анилином (II) (см. РЖХим, 1956, 9814), метиланилином (III) и дифениламином (IV) ангидридное кольцо расщепляется по связи CO — O —, ближайшей к гетероатому, с образованием соответственно: α-анилида (V), α-N-метиланилида (VI) и α-N-фениланилида (VII) I. При нагревании VI и VII выше т-ры плавления происходит перемещение анилидной группы из α- в β-положение, сопровождающееся декарбоксилированием, и в результате образуются N-монометиланилид (VIII) и N-фениланилид (IX) никотиновой к-ты (X), что доказано образованием X при кислотном гидролизе VIII и встречным синтезом IX из хлорангидрида X и IV.

Образование VIII и IX из VI и VII объяснено обратимым внутримолекулярным ацидолизом при повышенных т-рах, причем поскольку α-COOH-группа отщепляется при более низких т-рах, равновесие сдвинуто в сторону образования VIII и IX. Строение V, VI и VII доказано превращением их в соответствующие метиловые эфиры действием CH_2N_2 и сравнением последних с метиловыми эфирами, полученными при действии II, III и IV на хлорангидриды соответствующих к-т. 0,5 *г* β-монометилового эфира I нагревают с 2,5 *мл* $SOCl_2$ до растворения, выпаривают в вакууме, растворяют в 25 *мл* эфира, охлаждают до 0° и прибавляют р-р 1,5 *мл* II в 25 *мл* абс. эфира, получают 0,34 *г* β-метилового эфира V, т. пл. 94° (из CH_3OH). Аналогично из 1 *г* α-монометилового эфира I (XI) получают 1,2 *г* α-метилового эфира β-анилида I, т. пл. 159° (из водыацетона); при нагревании выше т-ры плавления выделяет молекулу CH_3OH и переходит в N-фенилимид I, т. пл. 209°. Из 2 *г* ангидрида I и 2,59 *г* III в 30 *мл* C_6H_6 получают 2,9 *г* VI, т. пл. 165° (разл.; из воды); метиловый эфир, т. пл. 96° (из CCl_4). Из 1 *г* XI действием $SOCl_2$ и III получают α-метиловый эфир β-N-метиланилида I, выход 0,7 *г*, т. пл. 85—86° (из CCl_4). Из 2 *г* ангидрида I в 80 *мл* C_6H_6 и 4,4 *г* IV в 40 *мл* C_6H_6 получают 4,2 *г* VII, т. пл. 212—213° (разл.; из сп.); метиловый эфир, т. пл. 167—168° (из CH_3OH). α-Метиловый эфир β-N-фениланилида I получен из 1 *г* XI, $SOCl_2$ и IV, выход 1 *г*, т. пл. 165° (из CH_3OH). 2 *г* VI нагревают до 165°, по окончании выделения CO_2 прибавляют 15 *мл* 36%-ной HCl, нагревают 1 час, нейтрализуют NH_4OH, экстрагируют эфиром, выпаривают досуха и экстрагируют ацетоном, получают 0,43 *г* X. Аналогично из 2 *г* VII получают IX, выход 1,6 *г*, т. пл. 150—151° (сублимация; из воды). Х. Г.

32501. Исследования в области производных пиридина. V. О реакции 2-аминопиридина с формальдегидом. Сковронская-Серафинова (Badania nad związkami pirydyny. V. O reakcji 2-aminopirydyny z formaldehydem. Skowrońska-Serafinowa Barbara), Roczn. Chem., 1955, **29**, № 2—3, 361—366 (польск.; рез. англ., русс.)

В продолжение прошлой работы (РЖХим, 1956, 12769) при р-ции 2-аминопиридина (I) с CH_2O (II) и HCOOH (III) выделены N,N′-*бис*-(пиридил-2)-метилендиамин (IV) и N,N′-*бис*-[метил-(пиридил-2)]-метилендиамин (V). IV образуется при перемешивании (~20°) I с 30—40%-ным р-ром II. V получают при кипячении (12 час.) 3 *г* I с 8 *мл* 80%-ной III и 24 *мл* 30%-ного II, т. пл. 134—136° (из воды). V образуется также при нагревании (7 час.) 2 *г* IV с 10 *мл* 30%-ного II и 4,8 *мл* 80%-ной III. Через 12 час. нагревания в таких условиях образуется *бис*-(2-диметиламинопиридил-5)-метан (VI), т. пл. 82—84°. VI образуется также при нагревании (5 час.) 2,2 *г* V с 6 *мл* 30%-ного II и 2,8 *мл* 80%-ного III. Сообщение IV см. РЖХим, 1954, 34143. Roniewicz A.

32502. Синтез четырех дипиридиламинов. Зварт, Вибаут (Synthesis of four dipyridylamines. Zwart C., Wibaut J. P.), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 8-9, 1081—1084 (англ.)

Описан синтез 2,3′-(I), 2,4′-(II), 3,3′-(III) и 3,4′-дипиридиламинов (IV). I получен нагреванием смеси 3-бромпиридина (V) и 2-аминопиридина (VI) в присутствии небольшого кол-ва воды и $CuSO_4$. Нагревание Na-производного VI с V при 180° приводит к I с выходом 0,3—1,3%. III получен нагреванием 3-аминопиридина (VII) с дихлоргидратом VII. Попытки синтеза III взаимодействием 3-бромпиридина (VIII) с VII в условиях синтеза I, а также Na-производного VII с VIII не удались. Нагревание VII с PCl_3 в пиридине привело к соединению (IX), которому приписано строение $(3\text{-}NHC_5H_4N)_3\ PO\cdot H_2O$. II и IV синтезированы путем нагревания 4-оксипиридина (X) с VI и соответственно с VII в присутствии избытка P_2O_5. 3-оксипиридин не вступает в р-цию с VI или 4-аминопиридином (XI), с которым не реагирует также 2-оксипиридин. II не удалось получить взаимодействием 2-бромпиридина с XI. Смесь 0,053 моля VI нагревают 24 часа в трубке при 200° в присутствии небольшого кол-ва воды и $CuSO_4$, выливают в разб. HCl, подщелачивают, экстрагируют эфиром и перегоняют; выход I 2,8%, т. пл. 143,8—144,8° (из разб. сп.). 0,053 моля сухого VII и 0,03 моля сухого дихлоргидрата VII нагревают 30 час. при 240°, получают III, выход 60% (в пересчете на VII), т. пл. 128,6—129,6° (из бзл., затем из разб. сп.). Смесь 0,021 моля VI и 0,021 моля X нагревают в присутствии избытка P_2O_5 24 часа при 200°, получают II, выход 52%, т. пл. 183—184° (из 50%-ного сп.). Аналогично из 2 *г* VII и 2 *г* X в присутствии P_2O_5 получают IV, выход 49%, т. пл. 154—155° (из 10%-ного сп.). Смесь 0,054 моля VII, 5 *мл* PCl_3 и 10 *мл* C_5H_5N нагревают 5 час. при 140° и получают IX, т. пл. 243,8—244,8° (из разб. сп.). Ю. В.

32503. Действие уксусного ангидрида на N-окись 4-метилпиридина. Берсон, Коэн (The action of acetic anhydride on 4-methylpyridine-N-oxide. Berson Jerome A., Cohen Theodore), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1281—1283 (англ.)

При действии $(CH_3CO)_2O$ на N-окись 4-метилпиридина (I) образуются уксусный эфир 4-пиридилметанола (II) и 3-окси-4-метилпиридин (III). Р-р 10 *г* I в 60 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 1 час. Получают 8,79 *г* желтой жидкости с т. кип. 82—85,5°/3 *мм*, 6,43 *г* ее перегоняют повторно и добавляют избыток насыщ. р-ра $(COOH)_2$ в *изо*-C_3H_7OH. Осаждается кислый оксалат II, выход 3,18 *г* (неочищ.), т. пл. 138—139,5° (из сп.). Фильтрат от оксалата II кипятят 2 часа, постепенно выпадает 1,66 *г* оксалата III, выход 0,87 *г*, т. разл. 243° (из воды). Из оксалата II действием Na_2CO_3 выделяют II в виде масла. Аналогично из оксалата III выделен III, т. пл. 120—121,2° (из бзл.). Действием 20%-ного р-ра KOH на II получен 4-пиридилметанол, т. пл. 57,8—58,8° (из бзл.); хлоргидрат, т. пл. 175—179°; пикрат, т. разл. 155° (из сп.). Приведены УФ-спектры II и III. С. С.

32504. Синтез хиноидных биспирроколинов и биснафтофуранов из хлоранила. Ачария, Тилак, Венкитесваран (Synthesis of quinonoid bispyrrocolines and bisnaphthofurans from chloranil. Acharya R. V., Tilak B. D., Venkiteswaran M. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, **(B—C)14**, № 5, B250—B252 (англ.)

Установлено, что в результате проведенной ранее конденсации 2,3-дихлорнафтохинона-1,4 с в-вами, содержащими активную CH_2-группу в присутствии пиридина (РЖХим, 1955, 6450, 9514) образуются пирроколины. Хлоранил (I) при аналогичной р-ции дает изомерные биспирроколины: (II), т. пл. 281—282°, и (III), т. пл. 220—221°, последний легче растворим. Эту же смесь получают из 2,6-дихлорбензохинона-1,4, ацетоуксусного эфира и пиридина. Наличие α-замещ. пиридинового цикла в II и III доказано окислением щел. р-ром $KMnO_4$, причем образуется пиколиновая к-та. Строение II доказано синтезом из 2,5-дихлор-3,6-ди-(дикарбэтоксиметил)-бензохинона-1,4 (IV) и пиридина. Гидролиз II и III приводит, соответственно, к к-там (V) и (VI). Последние при этерификации вновь дают II и III, а при декарбоксилировании действием Cu и хинолина — (VII) и (VIII). Конденсация I с ацетоацетанилидом и пиридином приводит к образованию (IX), т. пл. >350°, и (X), т. пл. >350°, которые разделяют хроматографированием на Al_2O_3. Строение IX и X доказано получением из V и VI последовательным действием $SOCl_2$ и анилина. При конденсации I с фенолом и KOH получают 2,5-дихлор-3,6-дифеноксибензохинон-1,4 (XI) (Jackson, Grindley, Amer. chem. J., 1895, **17**, 595). При конденсации XI с ацетоуксусным эфиром получают 2,5-дихлор-

3,6-диацетоацетилбензохинон-1,4' (XII), выход 80%. При обработке XII пиридином получен II, что является удобным методом синтеза *транс*-биспирроколинов. Последние в конц. H_2SO_4 дают фиолетовые р-ры, а в органич. р-рителях — от оранжевых до пурпурных. *Цис*-биспирроколины дают зеленые р-ры в конц. H_2SO_4 и в органич. р-рителях от фиолетовых до зеленых. В результате конденсации I с β-нафтолом и 2-оксинафтанилидом-3 получают хиноидные *бис*-нафтофураны с т. пл.

II, V, VII, IX; III, VI, VIII, X; XIII, XIV

II, III R = $COOC_2H_5$; V, VI R = COOH; VII, VIII, XIII R = H; IX, X, XIV R = = $CONHC_6H_5$

>350°, которым предположительно приписано строение, выражаемое соответственно ф-лами (XIII) и (XIV). X и XIII окрашивают хлопок из щел. гидросульфитного куба. VII и VIII являются исходными в-вами для синтеза соединений подобных канцерогенным углеводородам. Н. Ш.

32505. Исследования в области потенциальных антимикобактериальных веществ. Часть V. Синтез некоторых 4-окси-3-хинолилгидразидов и их производных. Попли, Дхар (Studies in potential antimycobacterial agents: Part V.— Synthesis of some 4-hydroxy-3-quinolyl hydrazides and their derivatives. Popli S. P., Dhar M. L.), Scient. and Industr. Res., 1955, (B—C) 14, № 6, B261—263 (англ.)

Для изучения антитуберкулезного действия синтезированы замещ. гидраты 4-окси-3-хинолинкарбоновых к-т и продукты их конденсации с $(CH_3)_2CO$ и C_6H_5CHO. Эти в-ва способны образовывать внутренние комплексы со следами металлов, необходимых для метаболизма микобактерий. Наибольшей активностью обладают бензилиденовые производные. Смесь 8,8 *г* 2,4-диметоксианилина (РЖХим, 1955, 43020) и 12,5 *г* этоксиметиленмалонового эфира нагревают при 100° 4 часа и циклизуют полученный анил кипячением в $C_6H_5OC_6H_5$ (30 мин.). Получают этиловый эфир 4-окси-6,8-диметоксихинолинкарбоновой-3 к-ты (I), выход 66%, т. пл. 241° (из сп.). Аналогично получают этиловый эфир 4-окси-8-метоксихинолинкарбоновой-3 к-ты, выход 65%, т. пл. 256° (из сп.), этиловый эфир 4-окси-6-хлорхинолинкарбоновой-3 к-ты, выход 72%, т. пл. 303° (из сп.), этиловый эфир 4-окси-8-хлорхинолинкарбоновой-3 к-ты, выход 70%, т. пл. 256°. К суспензии 3,6 *г* I в 60 *мл* спирта при кипении добавляют 15 *мл* 60%-ного $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ и кипятят 3 часа, получают гидразид 4-окси-6,8-диметоксихинолинкарбоновой-3 к-ты (II), выход 85%, т. пл. 273° (из сп.). Аналогично получают гидразиды (приведена т-ра плавления в °C (из сп.): (III), 311; (IV), 308; (V), 353; (VI), >360; (VII), >360; (VIII), >360. К суспензии 0,8 *г* II в 20 *мл* воды добавляют 5 *мл* ацетона и кипятят 1 час, получают N-изопропилиденгидразид 4-окси-6,8-диметоксихинолинкарбоновой-3 к-ты (IX), выход 97% т. пл. 297° (из сп.). Аналогично получают и другие изопропилиденгидразиды (приведена т-ра плавления в °C (из сп.): (X), 361 (разл.); (XI), 357; (XII), 286; (XIII), >360; (XIV), >360; (XV), 314. Нагревают при 100° 0,75 *г* II, 1,5 *г* C_6H_5CHO в 40 *мл* спирта, получают N-бензилиденгидразид 4-окси-6,8-диметоксихинолинкарбоновой-3 к-ты (XVI), выход 87%, т. пл. 310° (из сп.). В тех же условиях получают бензилиденгидразиды (XVII), т. пл. 324° (разл.); (XVIII), 329 (разл.); (XIX), 297; (XX), >350°; (XXI), >350°; (XXII), 322° (разл.). Часть IV см. РЖХим, 1955, 18717. Н. Ш.

II R = R″ = OCH_3, R′ = H, R‴ = H_2; III R = R′ = R″ = H, R‴ = H_2; IV R = R′ = H, R″ = OCH_3, R‴ = H_2; V R = OCH_3, R′ = = R″ = H, R‴ = H_2; VI R = Cl, R′ = R″ = H, R‴ = H_2; VII R = R″ = H, R′ = Cl, R‴ = = H_2; VIII R = R′ = H, R″ = Cl, R‴ = H_2; IX R = R″ = OCH_3, R′ = H, R‴ = $C(CH_3)_2$; X R = R′ = R″ = H, R‴ = $C(CH_3)_2$; XI R = = OCH_3, R′ = R″ = H, R‴ = $C(CH_3)_2$; XII R = = R′ = H, R″ = OCH_3, R‴ = $C(CH_3)_2$; XIII R = Cl, R′ = R″ = H, R‴ = $C(CH_3)_2$; XIV R = R″ = H, R′ = Cl, R‴ = = $C(CH_3)_2$; XV R = R′ = H, R″ = Cl, R‴ = $C(CH_3)_2$; XVI R = R″ = = OCH_3, R′ = H, R‴ = CHC_6H_5; XVII R = R′ = R″ = H, R‴ = = CHC_6H_5; XVIII R = OCH_3, R′ = R″ = H, R‴ = CHC_6H_5; XIX R = R′ = H, R″ = OCH_3, R‴ = CHC_6H_5; XX R = Cl, R′ = R″ = H, R‴ = CHC_6H_5; XXI R = R″ = H, R′ = Cl, R‴ = CHC_6H_5; XXII R = R′ = H, R″ = Cl, R‴ = CHC_6H_5.

32506. О некоторых новых хинолинкарбоновых-4 кислотах и их производных. Делаби, Цацас, Лузинки (Sur quelques nouveaux acides quinoléinecarboxyliques-4 et leurs dérivés. Delaby Raymond, Tsatsas Georges, Lusinchi Xavier), C. r. Acad. sci., 1955, 241, № 15, 960—962 (франц.)

Описано получение 2-(3′,4′-диалкилметилендиоксифенил)-хинолинкарбоновых-4 к-т (I), а также их метиловых эфиров и гидразидов. Исходными в-вами служили описанные (РЖХим, 1953, 329) 3,4-диалкилметилендиоксифенилкетоны (II), которые при конденсации с изатином по Пфитцингеру образуют I. Получены следующие I (указаны R, R′, R″, выход в %, т. пл. в °C, т. пл. метилового эфира в °C, выход гидразида в % и его т. пл. в °C): CH_3, CH_3, H, 81, 235—236, 97, 93, 184—185, CH_3, C_2H_5, H, 80, 208—209, —, 73, 152—153; C_2H_5, C_2H_5, H, 80, 180—181, 59—60, 74, 139—141; *н*-C_3H_7, *н*-C_3H_7, H, 76, 158—159, —, 73, 131—132; R + R′ = циклогексилиден, H, 75, 220—221, 117—118, 78, 176—177; CH_3, C_2H_5, C_6H_5, 85, 285, 101—102, —, —; C_2H_5, C_2H_5, C_6H_5, 88, 293, 132, —, —; *н*-C_3H_7, *н*-C_3H_7, C_6H_5, 81, 225—226, 126, —, —. При R″ = H р-ция заканчивается после 8 час. нагревания при 100°; при R″ = C_6H_5 добавляют C_3H_7OH до получения гомогенной смеси и нагревают 50 час. Лучшие выходы метиловых эфиров получают при метилировании соответствующих I действием CH_2N_2. Гидразиды получены кипячением метиловых эфиров с избытком $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ в спирт. р-ре. М. Б.

32507. Изучение производных хинолина. III. Нитрование 1-окиси лепидина. IV. Нитрование 2-хлорлепидина. Исикава, Киккава (キノリン誘導體の研究. 第3報. レピジンオキシドのニトロ化反應. 第4報. 2-クロロレピジンのニトロ化反應. 石川正雄, 橘川郁男), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 1, 33—35, 36—39 (япон.; рез. англ.)

Сообщение III. Для доказательства того, что нитрование 1-окиси лепидина идет в положение 8 с образованием 1-окиси 8-нитролепидина, т. пл. 216—217°, продукт р-ции нитрования действием PCl_3 превращают в 8-нитролепидин (I), т. пл. 125—126°; при окислении 4 *г* I получают 8-нитрохинолиновый-4 альдегид, выход 1 *г*, т. пл. 175—177°; альдегид (0,8 *г*) превращают в 8-нитрохинолинкарбоновую-4 к-ту, выход 0,6 *г*, т. пл. 254—255° (разл.), из которой получают 8-нитрохинолин (II), т. пл. 90—91,5°. Синтезированные I и II идентифицированы при помощи УФ-спектров (приведены кривые) и проб смешения.

Сообщение IV. Установлено, что при нитровании 2-хлорлепидина (ср. Adams A., Hey D. H., J. Chem. Soc., 1949, 3185) образуется 8-нитро-2-хлорлепидин, т. пл. 142—143°, идентифицирован после хроматографич. разделения при помощи УФ- и ИК-спектров и

термич. анализа. Продукт нитрования с т. пл. 133—135° состоит из смеси 6- и 8-нитро-2-хлорлепидина; при восстановлении смеси по Вольфу — Кижнеру (вместо KOH применяют $CuSO_4$) получают только 8-аминолепидин. При нитровании лепидина образуется 8-нитролепидин и в-во с т. пл. 127—129°, которое на основании его УФ-спектра можно считать 5-нитролепидином. Т. А.

32508. Бензофенантридиновая кольцевая система. Матью, Пай, Менон (The benzophenanthridine ring system. Mathew K. K., Pai B. S., Menon K. N.), Current Sci., 1955, **24**, № 6, 193 (англ.)

Описан синтез N-бензилбензофенантридона (I), 2,3-диметокси-(II) и 2,3-метилендиокси-(III)-11-кетофенантридинов, получаемых р-цией *о*-нитробензоил-, *о*-нитровератроил- или *о*-нитропиперонилхлоридов с N-бензил-α-нафтиламином восстановлением образующихся 6-нитробензоил-(т. пл. 161°), 6-нитровератроил-[т. пл. 138° (из сп.)] и 6-нитропипероноил- (т. пл. 180°)-N-бензил-α-нафтиламинов в соответствующие амины, диазотированные и циклизованные в присутствии порошка Cu в I, т. пл. 252° (из сп.), II, т. пл. 196° (из сп.) и III, т. пл. 190° (разл.). Амин, полученный восстановлением N-(*о*-нитробензил)-7-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина (синтезированного конденсацией *о*-нитробензилхлорида и 7-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина), не мог быть очищен и при его диазотировании и попытке циклизации получено смолистое неидентифицируемое в-во. Д. В.

32509. Строение и свойства некоторых полициклических индоло- и хинолинопроизводных. Часть VI. Производные 1,2,3,4-тетрагидро-1-метилхинолона-4. Бронхолц, Манн (The structure and properties of certain polycyclic indolo- and quinolinoderivatives. Part VI. Derivatives of 1:2:3:4-tetrahydro-1-methyl-4-oxoquinoline. Braunholtz John T., Mann Frederick G.), J. Chem. Soc., 1955, Febr., 381—392 (англ.)

1,2,3,4-тетрагидро-1-метилхинолон-4 (I) (см. РЖХим, 1955, 48948) превращен в фенилгидразон (II) и дифенилгидразон (III). Циклизацией по Фишеру II и III превращены в соответствующие производные ψ-индолохинолина (см. J. Chem. Soc., 1949, 2816). Показано, что CH_2-группа в 1,2-дигидро-1-метил-1′-фенилиндоло-(3′, 2′; 3, 4) хинолине (IV) легко окисляется до CO-группы. При взаимодействии I с изатином (V) по Пфитцингеру получена окрашенная в красный цвет 1,2-дигидро-1-метилхинолино-(3′,2′; 3,4)-хинолинкарбоновая-4′к-та (VI), построенная как двуполярный ион; декарбоксилированием VI получен имеющий желтую окраску 1,2-дигидро-1-метилхинолино-(3′, 2′;3,4)-хинолин (VII) (см. J. Chem. Soc., 1951, 1898), который дает пурпурный монохлоргидрат и бесцветный дихлоргидрат. При кипячении с разб. HCl VII превращается в изомерное 1,4′-дигидросоединение (VIII). Полученный при 20° пурпурный монохлоргидрат VI при кипячении с HCl дает зеленый монохлоргидрат, являющийся солью изомерного VI 1,4′-дигидросоединения (IX). Окисление как VII, так и VIII приводит к 1,2-дигидро-1-метил-2-оксохинолино-(3′,2′;3,4)-хинолину (X). На основе спектральных данных и изменения окраски синтезированных в-в высказан ряд соображений в защиту приписанного этим соединениям строения. 3,2 *г* II в 15 *мл* спирта и 35 *мл* насыщ. HCl-газом спирта кипятят 5,5 часа и выдерживают ~12 час. при 5°. Осадок растворяют в воде и подщелачивают, получают 1-метил-ψ-индоло-(3′,2′; 3,4)-хинолин (XI), т. пл. 193,5—194° (из водн. сп. с последующей возгонкой при 210—230°/0,1 *мм*); хлоргидрат, т. пл. 297° (из 90%-ного сп., полугидрат); пикрат, т. пл. 325° [разл., из водн. $HCON(CH_3)_2$]; иодметилат, т. пл. 315—320° (из CH_3OH); иодэтилат, т. пл. 298° (разл., из CH_3OH — сольват с 1 молем CH_3OH, из водн. сп.—сольват с 0,5 моля спирта); этопикрат, т. пл. 200—260° (из водн. сп.). XI легко присоединяет воду, удаляющуюся при нагревании выше 150°. 3 *г* I, 5,6 *г* $H_2NN(C_6H_5)_2$ и 0,3 *мл* CH_3COOH в 25 *мл* спирта кипятят 6 час., разбавляют 5 *мл* воды, получают III, выход 4,5 *г*, т. пл. 112—113° (из сп.). Аналогично III получают метилфенилгидразон I, т. пл. 78—79° (из водн. сп.). III обрабатывают как указано в случае II, получают IV, т. пл. 152—153° (из сп.); пикрат, т. пл. 208,5—209° (из CH_3OH). IV кипятят 2 часа с CH_3J и CH_3NO_2, получают иодметилат IV, т. пл. 141° (разл., из CH_3OH). К р-ру 0,3 *г* IV в 25 *мл* ацетона при кипении за 3 часа прибавляют $KMnO_4$ в ацетоне, фильтрат концентрируют, получают бесцветный 1,2-дигидро-1-метил-2-оксо-1′-фенилиндоло-(3′,2′; 3,4)-хинолин (XII), выход 80%, т. пл. 218,5° (из ацетона). Смесь 3 *г* I, 3 *г* V, 3,6 *г* KOH, 20 *мл* спирта и 5 *мл* воды кипятят 9 час., охлаждают, фильтруют, прибавляют к 100 *мл* 10%-ной CH_3COOH, выдерживают ~12 час., получают VI, выход 5 *г*, т. пл. 175° (из CH_3COOH, содержит 0,25 моля CH_3COOH). 2 *г* VI нагревают 1 час при 180—230°/0,01 *мм*, получают VII, выход 74%, т. пл. 98—100° (из водн. сп.); монохлоргидрат, т. пл. 240—245° (из ацетона +5% сп.); монопикрат, т. пл. 233° (разл., из вод. сп.); дихлораурат, т. пл. 235—240° (разл.). Р-р 0,65 *г* VII в 25 *мл* разб. HCl кипятят 15 мин., охлаждают, получают монохлоргидрат VIII, выход 100%, т. пл. 243,5—244,5° (разл., из сп., моногидрат). Из горячего р-ра хлоргидрата VIII прибавлением разб. NaOH выделяют VIII, выход 92%, т. пл. 155° (из ацетона); монопикрат, т. пл. 230° (разл., из водн. ацетона); монохлораурат, т. пл. 205° (разл.). К р-ру 0,4 *г* VII в 25 *мл* ацетона прибавляют насыщ. р-р $KMnO_4$ в ацетоне. Через 1 час осадок отделяют, извлекают 100 *мл* кипящего ацетона и из объединенных р-ров выделяют X, выход 83%, т. пл. 218° (из ацетона); хлоргидрат, т. пл. 217—218°. Окисление VII в C_6H_6 (50 *мг* в 25 *мл*, 7 дней при ~20°) дает X с колич. выходом. Аналогично, окислением VIII получают X. 50 *мг* VIII нагревают при 200—230°/0,1 *мм*; дистиллат извлекают в токе N_2 горячим спиртом, разбавляют водой, получают VII. Тонкоизмельченную VI взбалтывают с 20%-ной HCl, получают темнокрасный хлоргидрат VI, т. пл. 170—172° (разл.). Хлоргидрат VI кипятят 30 мин. с 20%-ной HCl в токе N_2, получают зеленый хлоргидрат IX, т. пл. 250° (разл.); после 7 час. кипячения образуется желтый хлоргидрат IX с той же т-рой плавления. Из обоих хлоргидратов действием Na_2CO_3 выделяют одно и то же основание IX, т. пл. 138° (разл., из воды). Взаимодействием 1,2,3,4-тетрагидрохинолона-4 и V, в щел. р-ре (см. Clemo, Perkin, J. Chem. Soc., 1924, **125**, 1608) получают 1,2 дигидрохинолино-(3′,2′;3,4)-хинолинкарбоновую-4′к-ту (XIII), выход 82%, т. пл. 185°. XIII кипятят с HCl (к-той), получают 1,4-дигидрохинолино-(3′,2′; 3,4)-хинолинкарбоновую-4′ к-ту (XIV), т. пл. 201° (разл., из водн. сп., полугидрат). XIII декарбоксилируют при 190—200°/0,1 *мм*, получают 1,4′-(возможно 1′,4′-)-дигидрохинолино-(3′,2′; 3,4)-хинолин (XV), т. пл. 227—228° (из водн. сп., с последующей возгонкой); хлоргидрат, т. п. 310—312° (разл., из водн. сп.). Р-р 1,2-дигидро-1-фенилхинолино-(3′,2′;3,4)-хинолина (XVI) в конц. HCl кипятят 15 мин., получают хлоргидрат XVI, т. пл. 280° (разл.); после 6 час. кипячения получают хлоргидрат 1,4′-дигидро-1-фенилхинолино-(3′,2′;3,4)-хинолина, т. пл. 228—230° (разл.). Приведены кривые УФ-спектров поглощения IV, VII, VIII, X, XI и положение полос в УФ-спектрах соединений XIV и XV. Часть V см. J. Chem. Soc., 1952, 1870. А. Г.

32510. Строение и свойства некоторых полициклических индоло- и хинолинопроизводных. Часть VII. Производные 1,6-диоксоюлолидина. Бронхолц, Манн (The structure andproperties of certain polycyclic indolo- and quinolinoderivatives. Part VII. Derivatives of 1 : 6-dioxojulolidine. Braunholtz John T., Mann Frederick G.), J. Chem. Soc., 1955, Febr., 393—398 (англ.)

1,6-диоксоюлолидин (I) (см. J. Chem. Soc., 1951, 1898) превращен в *бис*-фенилгидразон (II) и *бис*-дифенилгидразон (III) (см. РЖХим, 1955, 55126). Из II и III циклизацией по Фишеру получены соответствующие производные дииндолоюлина; образование производных ψ-индола не наблюдалось (ср. часть VI, пред. реф.). При взаимодействии I с изатином (IV) по Пфитцингеру получена дихинолино-(2′3′;1,2) (3″,2″; 5,6)-юлиндикарбоновая-4′,4″ к-та (V). Нагревание V до 300—320°

COO̅ COO H H V COOH COOH VI

при 0,1 *мм* приводит к образованию 4′, 4″-дигидродихинолино-(2′, 3′; 1,2) (3″, 2″; 5,6)-изоюлиндикарбоновой-4′,4″ к-ты (VI). VI при 350°/0,1 *мм* декарбоксилируется и образующееся соединение, очевидно, 4′, 4″-дигидрохинолино-(2′,3′;1,2) (3″,2″; 5,6)-изоюлин (VII) тотчас изомеризуется в дихинолино-(2′,3′; 1,2) (3″,2″; 5,6)-юлин (VIII). Последний при нагревании с HCl (к-той) изомеризуется в VII, обратная изомеризация происходит при сублимации VII. Высказаны соображения в защиту предложенного строения синтезированных в-в. 1 *г* II в 50 *мл* спирта насыщ. HCl кипятят 5 час., получают оранжевый хлоргидрат дииндоло-(2′3′;1,2) (3″,2″;5,6)-юлина, выход 57%, т. пл. 346° (разл.; моногидрат); иодгидрат, т. пл. ~400°, тиоцианат, т. пл. 318° (разл.); пикрат, т. пл. 253° (разл.); основание, имеющее желтую окраску, неустойчиво. III обрабатывают аналогично II, получают оранжевый хлоргидрат, 1′,1″-дифенилдииндоло-(2′,3′; 1,2)(3″,2″;5,6)-юлина (IX-основание), т. пл. 260° (разл.; из водн. сп.). Из хлоргидрата выделяют IX, т. пл. 170° (разл.). 2 *г* I прибавляют к р-ру 3 *г* IV и 3,6 *г* KOH в 25 *мл* CH_3OH и 5 *мл* воды, кипятят 20 час., охлаждают, фильтруют, выливают в 10%-ный р-р CH_3COOH и получают пурпурного цвета V, выход 87%, т. пл. 363° (разл.; перед плавлением цвет изменяется на оранжевый); V нагревают при 300—320°/0,1 *мм*, получают оранжевого цвета VI, т. пл. 363° (разл.). V нагревают при 350°/0,1 *мм*, сублимируется VIII, выход 50%, оранжевые иглы с т. пл. 319,5° (разл.; из пиридина). Р-р VIII в конц. HCl к-те кипятят 4 часа, и после обычной обработки получают VII, темнокрасные иглы с т. пл. 319° (из пиридина). VII нагревают при 280—300°/0,1 *мм*, получают VIII. Приведены кривые УФ-спектров VII и VIII, положение полос в УФ-спектре V и VI, а также частоты в ИК спектре VIII. А. Г.

32511. Производные 4-алкил-3,5-диоксо-1,2-дифенилпиразолидина. Будзярек, Дрейн, Мак-рей, Мак-Лейн, Ньюболд, Симор, Спринг, Стансфилд (4-alkyl-3,5-dioxo-1,2-diphenylpyrazolidine derivatives. Budziarek Richard, Drain D. J., Macrae F. J., Miss, McLean John, Newbold G. T., Seymour D. E., Spring F. S., Stansfield Martin), J. Chem. Soc., 1955, Sept., 3158—3163 (англ.)

С целью замены гидразобензоловой части молекулы (для уменьшения токсичности) в 4-*н*-бутил-3,5-диоксо-1,2-дифенилпиразолидине, применяемого при лечении артрита, *n*-аминобензойной и 4-аминосалициловой (I) к-тами синтезированы 4-алкил-3,5-диоксо-1,2-ди-*n*-карбоксифенилпиразолидины (II) и 4-алкил-3,5-диоксо-1,2-ди-(4-карбокси-3-оксифенил)-пиразолидины (III). Получают II конденсацией 4,4′-диэтоксикарбонилгидразобензола (IV) с хлорангидридами алкилмалоновых к-т (V) и последующим гидролизом полученных этиловых эфиров II (VI). Окисление метилового эфира I приводит к 3,3′-диокси-4,4′-диметоксикарбонилазоксибенолу (VII), при восстановлении которого получают 3,3′-диокси-4,4′-диметоксикарбонилгидразобензол (VIII). Ацетилирование VIII с последующей конденсацией с V и гидролизом приводит к III. 4,4′-диэтоксикарбонилазоксибензол (IX) получают из 4,4′-карбоксиазоксибензола и $SOCl_2$ кипячением (6 час.) с последующей этерификацией, выход 82%, т. пл. 110—112° (из сп.). 114,5 *г* IX в 500 *мл* лед. CH_3—COOH восстанавливают 100 *г* Zn-пыли, выделяют IV, выход 89%, т. пл. 117,5—119°. 4,0 *г* метилового эфира I в 100 *мл* лед. CH_3—COOH и 7, 3 *г* 54%-ного $NaBO[O_2]\cdot 4H_2O$ через 12 час. образуют VII, выход 1,3 *г*, т. пл. 193—194°; диацетильное производное получают из VII и $(CH_3CO)_2O$ в пиридине (X) при 20°, т. пл. 123—124° (из CH_3OH); дибензоильное производное (VIIа) получают из VII в X и C_6H_5COCl при 30°, т. пл. 187—188° (из лед. CH_3COOH). Окислением метилового или этилового эфира I 30%-ной H_2O_2 в CH_3COOH (~20°, 72 часа) получают VII (выход 41 *г* из 80 *г*) и 4,4′-диэтоксикарбонил-3,3′-диоксиазоксибензол (XI), т. пл. 137° (из сп.) соответственно. VII в 10%-ном р-ре KOH кипятят 1 час., выделяют разб. HCl 4,4′-дикарбокси-3,3′-диоксиазоксибензол (XII), т. разл.>300° (из ацетона). Аналогично IV из VII получают VIII, т. пл. 198—199° (из лед. CH_3COOH); диацетильное производное (VIIIа), т. пл. 156—158° (из CH_3OH); дибензоильное производное, выход 46%, т. пл. 220—221° (из лед. CH_3COOH), которое с хорошим выходом получают также при восстановлении (Zn, CH_3COOH) VIIа или подобного азобензола. Восстановление 4,4′-диэтоксикарбонил-3,3′-диоксиазобензола Zn в CH_3COOH дает 4,4′-диэтоксикарбонил-3,3′-диоксигидразобензол, т. пл. 150—151° (из разб. сп.). 3,0 *г* VIII в 30 *мл* X и 10 *мл* C_6H_5COCl нагревают 2 часа, выделяют эфиром 3,3′-дибензоилокси-4,4′-диметоксикарбонилазобензол, т. пл. 201—203°, и из маточного р-ра NN′-дибензоил-3,3′-дибензоилокси-4,4′-диметоксикарбонилгидразобензол, т. пл. 180—181° (из лед. CH_3COOH). Гидролиз VIII щелочью приводит к 4,4′-дикарбокси-3,3′-диоксигидразобензолу (XIII), т. пл. 206—207° (осаждают из X разб. HCl), который получен также при восстановлении 4-нитросалициловой к-ты Zn в 5 н. NaOH (~100°, 1,5 часа). Аналогично VII получают из VIII 3,3′-диокси-4,4′-диметоксикарбонилазобензол (XIV), т. пл. 214—216° (из этилацетата (XV); диацетильное производное (XIVа) т. пл. 178—180° (из этилацетата-петр. эф.); дибензоильное (XIVб), т. пл. 208—209° (из XV). XIVа, б получены окислением соответствующих гидразосоединений. Аналогично XII получают из XIV 4,4′-дикарбокси-3,3′-диоксиазобензол, т. разл. ~290° (из ацетона). 0,17 моля V (алкил - *н*-гексил), т. кип. 124°/16 *мм*) добавляют при —10° к 85 *мл* сухого X в 100 *мл* $CHCl_3$, к смеси при 0° добавляют 50 *г* IV в 500 *мл* $CHCl_3$, промывают через 12 час. 2 н. HCl, водой, 2 н. Na_2CO_3, подкисляют, получают следующие VI, выходы 40—80% (перечисляются алкил, т. пл. в °С из сп.): этил-, 200—201; пропил-, 198—200; изопропил-, 180; бутил-, 158—159; гексил-, 132—133. 10 *г* VI кипятят с 100 *мл* 1 н. NaOH, подкисляют разб. HCl, получают II, выходы 70—80% (перечисляются алкил, т. пл. в °С (разл.), р-ритель): этил-, 270—280, разб. CH_3OH; пропил-, 228—229, XV; изопропил-, 275, XV-петр. эф.; бутил-, 222—224, XV-петр. эф., полугидрат, т. пл. 209—210° (из 50%-ного

сп.); гексил-, 245, сп. 0,018 моля **V** в 30 *мл* абс. эфира прибавляют при —15° к смеси 20 *мл* **X** и 20 *мл* эфира, затем добавляют (45 мин., —15°) 0,012 моля **VIIIa** в 80 *мл* **X**-эфира (1 : 1), разбавляют 100 *мл* эфира при ~20°, промывают 5%-ным р-ром HCl, экстрагируют 2%-ным р-ром KOH, подкисляют р-ром HCl (конго), выделяют 4-алкил-1,2-ди-(3-окси-4-метоксикарбонил-фенил)-3,5-диоксопиразолидины (**XVI**), выходы 30—50% (перечисляются алкил, т. пл. в °C, р-ритель): метил-, 283—284, CH_3COOH; этил-, 244—246, хлф.-CH_3OH; пропил-, 164, хлф.-CH_3OH; изопропил-, 186—187, хлф.-CH_3OH; бутил-, 154, хлф.-CH_3OH; изоамил-, 180—181, хлф.-сп.; гексил-, 123—124, CH_3OH. 1,2-ди -(3- ацетокси -4- метоксикарбонилфенил) - 4- *н* -бутил-3,5-диоксипиразолидин (**XVII**) получают аналогично **XVI**, только эфирный р-р экстрагируют 5%-ным р-ром Na_2SO_3, т. пл. 143—144° (из бзн.). **XVII** получен также обработкой оксисоединения $(CH_3CO)_2O$ + пиридин. 0,5 *г* **XVI** в 20 *мл* 5%-ного р-ра KOH нагревают 30 мин., подкисляют HCl (к-та), выделяют **III**, выходы 50—70% (перечисляются алкил, т. пл. в °C (разл.), р-ритель): метил-, 272—273, водн. CH_3OH; этил, 280—282, эф.-петр. эф.; пропил-, 256, CH_3COOH; изопропил-, 270, сп.; бутил-, 220, эф.-петр. эф.; изоамил-, 255, эф.-петр. эф.; гексил-, 225—227, эф.-петр. эфир. Ю. Р.

32512. Исследование пиразолов. IX. Кинетика окисления кислородом 1,3,4-замещенных пиразол-5-онов в присутствии гидроксильных или алкоксильных ионов. Вейбель, Линхольт (Pyrazole studies. IX. The kinetics of oxidation by oxygen of 1,3,4-substitutel pyrazol-5-ones in the presence of gydroxyl or alkoxyl ions. Veibel Stig, Linholt S. C.), Acta chem. scand., 1955, 9, № 6, 963—969 (англ.)

На основании изучения окисления 1,3,4-замещ. пиразол-5-онов $R''C(X)C(R') = NN(R)CO$ (**I**, X=H)O_2 до 4-оксипроизводных (**II**, X=OH) в спирт. р-ре, содержащем эквимолярное или избыточное кол-во NaOH, рассмотрен механизм этой р-ции и синтезированы следующие **II** (перечисляются R, R′, R″): C_6H_5, CH_3, CH_3; C_6H_5, CH_3, C_2H_5; C_6H_5, CH_3, *n*-C_3H_7; C_6H_5, CH_3, *изо*-C_3H_7; C_6H_5, CH_3, C_6H_{11}; C_6H_5, CH_3, $CH_2C_6H_5$; C_6H_5, R′ = R″=циклогексано (выход 65%); CH_3, CH_3, C_2H_5 (выход 50%); CH_3, CH_3, $CH_2C_6H_5$; CH_3, CH_3, C_6H_5 (**IIa**); C_6H_5, CH_3, C_6H_5 (**IIб**). Неуказанные выходы **II** равны ~100%. 1,9 *г* **I** (R=R′=CH_3, R″=C_6H_5) растворяют в 20 *мл* CH_3OH, добавляют 2 *мл* 5 н. NaOH, р-р доводят до 25 *мл* прибавлением CH_3OH и после окисления по описанному методу (РЖХим, 1955, 48954) получают **IIa**, выход ~100%, т. пл. 126—127° (из водн. сп.). Аналогично получают **IIб**, выход 50%, т. пл. 141—143° (из водн. CH_3OH). Сообщение VIII см. РЖХим, 1955, 51948). Р. Г.

32513. Исследование пиразолов. X. Кинетика окисления кислородом 3,4-замещенных пиразол-5-онов в присутствии алканолятных ионов. Вейбель, Линхольт (Pyrazole studies. X. The kinetics of oxidation by oxygen of 3,4-substituted pyazol-5-ones in the presence of alkanolate ions. Veibel Stig, Linholt S. C.), Acta chem. scand., 1955, 9, № 6, 970—974 (англ.)

В отличие от 1,3,4-замещ. пиразол-5-онов (см. Сообщение IX пред. реф.) 3,4-замещ. пиразол-5-оны (**I**) при окислении O_2 в присутствии воды превращаются в масла, являющиеся, повидимому, продуктами распада **I**. Проведение окисления в безводн. р-рителе в присутствии C_2H_5ONa приводит с 80—92%-ным выходом к описанным ранее (РЖХим, 1955, 51948) соответствующим 3,4-замещ. 4-оксипиразол-5-онам. Обсуждается кинетика р-ции окисления. Р. Г.

32514. Удобный метод получения имидазолакриловой кислоты. Хорин, Сакураи, Томино (ウロカニン酸の合成法. 堀井善一, 櫻井謙一, 富野耕一), 薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, 74, № 4, 408—409 (япон.; рез. англ.)

Описан новый метод получения имидазолакриловой-4 к-ты (**I**) окислением имидазолкарбинола-4 (**II**) до имидазолальдегида-4 (**III**) и конденсацией **III** с малоновой к-той (**IV**). Метод применим для заводского произв-ва. Р-р 12 *г* 90%-ного $K_2S_2O_8$ в 120 *мл* воды нагревают с 5,4 *г* солянокислого **II** (3,5 часа, 93—95°), сгущают в вакууме, подщелачивают конц. р-ром Na_2+CO_3, концентрируют в вакууме и экстрагируют горячим спиртом, получают **III**, выход 50%, т. пл. 172-173° (из воды); фенилгидразон, т. пл. 199—200°, оксим. т. пл. 183—184°, 1,9 *г* **III**, 2,3 *г* **IV**, 75 *мл* пиридина и несколько капель $C_5H_{10}N$ нагревают 2,5 часа, р-ритель отгоняют в вакууме, получают **I**, выход 60%, т. пл. 229—230° (из воды). УФ-спектр **I** идентичен спектру **I**, полученному с помощью ферментативных процессов. С. И.

32515. Цветные реакции хлоримида 2,6-дихлорхинона с производными глиоксалинтиола-2. Серл (Colour reactions of 2,6-dichloroquinone chloroimide with derivatives of glyoxaline-2-thiol. Searle C. E.), J. Appl. Chem., 1955, 5, № 7, 313—316 (англ.)

Глиоксалинтиолы-2 (**I**) и некоторые 2-алкилтиоглиоксалины образуют с хлоримидом 2,6-дихлорхинона (**II**) окрашенные соединения, в большинстве случаев растворимые в $CHCl_3$, которые извлекаются из р-ра в $CHCl_3$ очень разб. HCl и не извлекаются NaOH. Для них вероятной является ф-ла (**III**). К р-ру 1 *мг* в-ва в 5 *мл* воды или разб. спирта прибавляют 5 *мл* боратного буферного р-ра (pH 8), содержащего 140 *г* NaCl в 1 *л*, и затем 0,1 *мл* 0,4%-ного р-ра **II** в безводн. спирте. Окрашенный р-р взбалтывают с 10 *мл* $CHCl_3$. 4-алкилглиоксалинтиолы-2 дают с **II** оранжево-красные или красно-коричневые в-ва, 4-арил-, 5-арил-и 4,5-диарилглиоксалин-2-тиолы—пурпурные, N-замещ. — желтые или оранжевые. Эрготионеин и 2-меркаптоурокановая к-та образуют нерастворимые в $CHCl_3$ в-ва. S-алкилпроизводные 1-метилглиоксалинтиола-2 не реагируют с **II**. Слабая р-ция наблюдается с 2-метилтиоглиоксалином, 2-бензилтиоглиоксалином, 2-бензилтио-4,5-диметилглиоксалином; 2-бензилтио-4-метилглиоксалин дает интенсивное пурпурное окрашивание. 2-ацилтиоглиоксалины дают те же цветные р-ции, что и соответствующие им **I**. Ф. Б.

32516. О реакции между изонитрозокетоцинеолом и *о*-фенилендиамином. Минарди (Sulla reazione tra isonitrosochetocineolo e. o. fenilendiammina. Minardi G.), Farmaco Ed. scient., 1955, 10, № 8, 486—496 (итал.; рез. англ.)

Конденсация эквимолярных кол-в дикетоцинеола (**I**) и *о*-фенилендиамина (**II**) при нагревании приводит к цинеол-2,3-хиноксалину (**III**). В тех же условиях изонитрозокетоцинеол (**IV**) конденсируется с **II** или 3,4-диаминотолуолом с образованием соответственно нитрила 2,2,6-триметил-6-(бензимидазоло-2)-тетрагидропиранкарбоновой-3 (**V**) и нитрила 2,2,6-триметил-6-(6-метилбензимидазоло-2)-тетрагидропиранкарбоновой-3 (**VI**) к-т. Образование **V** и **VI** из **IV** объясняется тем, что при нагревании **IV** происходит размыкание цикла с образованием полунитрила цинеоловой к-ты (**VII**); при конденсации амида цинеоловой к-ты (**VIII**) с **II** образуется **V**. Последний трудно омыляется до соответствующего амида (**IX**), в то время как **IX** при нагревании легко превращается в **V**. 0,3 *г* **I** и 0,15 *г* **II** + не-

большое кол-во Na_2SO_4 нагревают 6 час. при 100°, растворяют в спирте, фильтруют, удаляют спирт, разгонкой выделяют **III**, т. кип. 130—135°/0,5 *мм*, т. пл. 71—73° (из петр. эф.). Аналогично из **IV** и **II** (100°, 8 час.) получают **V**, т. пл. 206° (из сп.), хлоргидрат, т. пл. 242° (из HCl, 1 : 5); нитрит., т. пл. 198° (из воды), хлороплатинат, т. пл. 221° (разл.; из воды); **VI**, т. пл. 213° (из сп.). 0,27 *г* **V**, 8 *мл* спирта, 3,4 *г* 3%-ной H_2O_2 и несколько капель 25%-ного NaOH нагревают 5—6 час. при 50°, получают **IX**, т. пл. 275° (из водн. сп.). При дальнейшем действии H_2O_2 на **IX** образуется 2,2,6-триметил-6-(бензимидазоло-2)-тетрагидропиранкарбоновая-2 к-та, т. пл. 243° (разл.) 1 *г* **IV** нагревают 2 часа при 100°, получают **VIII**, т. пл. 84—85°. При взаимодействии **VIII** с **II** образуется **V**. Приведены положения полос в УФ-спектрах ($\lambda_{макс}$ и $\lg \varepsilon$ для **V** и **VI**). *Л. Я.*

32517. Мезоионные соединения производные пиридино-(1′,2′; 1,2)-глиоксалина. **Бристоу, Чарлтон, Пик, Шорт** (Meso-ionic compounds derived from pyridino(1′,2,-1,2)glyoxaline. Bristow N. W., Charlton P. T., Peak D. A., Short W. F.), J. Chem. Soc., 1954, Feb., 616—629 (англ.)

Показано, что 2-пиридиламиноацетонитрил C_5H_4-$NNRCH_2CN$ (**I**), где R=H (**Ia**) может реагировать в форме 5-аминопиридино-(1′,2′; 1,2)-глиоксалина (**IIa**). Так, при бензилировании в $CHCl_3$ получаются два монобензильных соединения **I** (R = $C_6H_5CH_2$) (**Iб**) и (**IIб**), а также дибензильное соединение (**IIв**). **Iб** в большинстве р-ций показывает свойства нитрила и ИК-спектр его обнаруживает группу CN (2250 *см*$^{-1}$ в хлф.); строение **Iб** доказано встречным синтезом. Отсутствие в ИК-спектре **IIб** полосы поглощения для CN, образование $C_6H_5CH_2NH_2$ при гидролизе и получение **IIб** при гидрировании (**IIг**) подтверждает его строение. Монобензоильному производному из **Ia** приписывается строение (**IIд**), так как оно при восстановлении $LiAlH_4$ переходит в **IIб**. Отсутствие в ИК-спектре **I a** и **I** (R = CH_3CO) (**Iв**) полосы для CN группы показывает, что **IIa** является преобладающей формой по сравнению с **Ia**. Своеобразие свойств ацильных производных **IIб** заставило авторов

IIa R = R′ = H; **IIб** R = H, R′ = $C_6H_5CH_2$; **IIв** R = R′ = $C_6H_5CH_2$; **IIг** RR′ = C_6H_5CH=; **IIд** R = H, R′ = C_6H_5CO; **IIе** R = H, R′ = CH_3CO; **IIж** R = R′ = $C_6H_5SO_2$; **IIз** R = H, R′ = $C_6H_5SO_2$; **IIIa** R = CH_3CO, R′ = $C_6H_5CH_2$; **III б** R = CH_3CO, R′ = 2,4,6-триметилбензил; **IIIв** R = CH_3CO, R′ = 2-тиенилметил; **IIIг** R = CH_3CO, R′ = C_6H_5; **IIIд** R = CH_3CO, R′ = C_2H_5; **IIIе** R = CH_3CO; R′ = 2-пиридил; **IIIж** R = CH_3CH_2CO, R′ = $C_6H_5CH_2$; **IIIз** R = C_6H_5CO, R′ = $C_6H_5CH_2$; **IIIи** R = $C_6H_5SO_2$, R′ = $C_6H_5CH_2$

предложить для них мезоионное строение гидратов окиси ангидридо-5-ациламидо-3-замещ. пиридино-(1′,2′; 1, 2)-глиоксалиния (**IIIa—и**) (ср. ф-лы сиднонов, Baker и др., J. Chem. Soc., 1950, 1542). Наличие бензильной группы не является существенным для в-в типа **III**. Получены **III**, в которых $C_6H_5CH_2$-группа заменена C_2H_5 —, 2-пиридил, 2-тиенилметил- и фенильным радикалами. **IIIa** образует четвертичные соли (ЧС); хлоргидрат **IIIa** (являющийся ЧС, присоединение H^+ к N^- и Cl^- к N^+) в согласии с ф-лой разлагается при нагревании на $C_6H_5CH_2Cl$ и (**IIе**) **IIIa** с CH_3J дает аналогичную хлоргидрату ЧС, отщепляющую при гидролизе CH_3-NH_2 с выходом 93%. Все **III** обладают в УФ-свете (в $CHCl_3$, но не в разб. HCl) сильной зеленой флуоресценцией в отличие от промежуточных в-в, большинство которых обладают синей флуоресценцией в разб. HCl, но не в $CHCl_3$. При конденсации сульфапиридина (**IV**) и хлорацетамида (**V**) получен 1-карбамоилметил-1,2-дигидро-2-сульфанилимидопиридин (**VI**), а не N-2-пиридил-N-сульфанилилглицинамид (Phillips, Nature, 1941, **148**, 409, 466). Строение **VI** подтверждается гидролизом в описанный ранее 4-оксипиридино-(1′,2′; 1,2)-глиоксалин (**VII**). В кипящем $(CH_3—CO)_2O$ **VI** циклизуется в 4-ацетамидопиридино-(1′,2′; 1,2)-глиоксалин (**VIII**), который получен также циклизацией 1-карбамоилметил-1,2-дигидро-2-*n*-толуолсульфимидопиридина (**IX**). 1,5 моля CH_2O, 1,5 моля $NaHSO_3$ и 300 *мл* воды размешивают 30 мин., нагревают до 95°, прибавляют 1,5 моля 2-аминопиридина. Через 1 час добавляют 3 моля NaCN в 300 *мл* воды и нагревают еще 4 часа, выделяют **Ia**, выход 45%, т. кип. 155—160°/1,1 *мм*, т. пл. 126°; пикрат, т. пл. 209° (из 50%-ного CH_3OH); хлоргидрат, т. пл. 125—126° (гидрат), т. пл. 152—153° (безводн.; из *изо*-C_3H_7OH); тартрат, т. пл. 151° (из водн. ацетона). **Ia** кипятят в $(CH_3CO)_2O$ 50 мин. и выделяют **IIе**, выход 76%, т. пл. 199° (из воды). Из **Ia** и C_6H_5COCl в пиридине (~100°, несколько минут) выделяют хлоргидрат, р-р которого в щелочи осаждают CO_2 и получают **IIд**, выход 68%, т. пл. 170° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 295—296° (разл.); пикрат, т. пл. 264° (разл.; из нитробензола). Из **Ia**, $C_6H_5SO_2Cl$ в пиридине (т-ра<50°) через 12 час. отфильтровывают (**IIж**), т. пл. 165° (разл.); из маточного р-ра добавлением воды выделяют (**IIз**), т. пл. 212° (разл.; из *н*-C_4H_9OH). **IIг** получен из **Ia** и бензальдегида (100°, 1 час), выход 51%, т. пл. 114° (из петр. эф.). **IIд** восстанавливают $LiAlH_4$ в смеси тетрагидрофурана и эфира (кипячение 30 мин.) и выделяют в виде пикрата **IIб**, т. пл. 180—181°. При гидрировании **IIг** (CH_3OH, ~20°, 10%-ный Pd/C) получают **IIб**, выход 47%, т. пл. 100° (из ацетона). 12,3 *г* **Ia**, 11,7 *г* $C_6H_5CH_2Cl$ в сухом $CHCl_3$ кипятят 24 часа и получают (при внесении затравки) сразу хлоргидрат **Iб**, выход 45%, т. пл. 214° (из *изо*-C_3H_7OH), основание **Iб**, т. пл. 83—84° (из сп.); пикрат, т. пл. 149,5° (из сп.), *n*-толуолсульфонат (ТС), т. пл. 204° (из 80%-ного сп.); побочно при р-ции образуется **IIб** и **IIв**, выделенные в виде пикратов; пикрат **IIв**, т. пл. 154° (из сп.), попытки выделить **IIв** не удались. При окислении **Iб** $KMnO_4$ получен 5-бензиламинопиридин, выход 50%. При обработке хлоргидрата **Iб** 10%-ной H_2O_2 и 5 н. NaOH получают α-(N-бензил-N-2-пиридиламино)-ацетамид, выход 5%, т. пл. 139,5° (из сп.); пикрат, т. пл. 155° (разл.; из сп.). Нагревание **Iб** с 5 н. HCl (~95°, 1,5 часа) приводит к N-бензил-N-2-пиридиламиноуксусной к-те (**X**), выделенной в виде Na-соли, выход 44%, т. пл. 300° (из сп.-эф., 3 : 1); соль с $C_6H_5CH_2NH_2$, т. пл. 165° (из воды). Этиловый эфир **X** (сп. H_2SO_4), выход 28%, т. пл. 72° (из петр. эф.). Встречный синтез **Iб**: 391 *г* 2-бром-1,1-диметоксиэтана прибавляют (2 часа) к 550 *г* бензиламина при 120—130°, через 45 мин. (100—105°) выливают в 2 *л* C_6H_6, отфильтровывают $C_6H_5CH_2NH_2 \cdot HBr$ (выход 98%) и из фильтрата выделяют 2-бензиламино-1,1-диметоксиэтан, выход 76%, т. кип. 102°/1 *мм*, который при нагревании (100°, 19 час.) с 2-бромпиридином и безводн. K_2CO_3 дает 2-(N-бензил-N-2-пиридил-амино)-1,1-диметоксиэтан (**XI**), выход 65%, т. кип. 155—160°/1 *мм*, т. пл. 50°; пикрат, т. пл. 119° (из сп.). 27 *г* **XI** в 107 *мл* 2,1 н. HCl нагревают ~100° 1,5 часа (пикрат альдегида может быть выделен при нейтр-ции р-ра LiOH и добавления пикрата Li, т. пл. 144° (из сп.)), добавляют в горячий р-р 37 *г* безводн. CH_3COONa и 28 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ и через 2 дня выделяют N-бензил-N-2-пиридиламиноацетальдоксим, выход 85%, т. пл. 114°; хлоргидрат, т. пл. 142° (из сп.-эф.); пикрат, т. пл. 134° (из сп.). К р-ру 7,23 *г* альдоксима в $CHCl_3$ медленно прибавляют 3,57 *г* $SOCl_2$, в $CHCl_3$ после р-ции кипятят 15 мин. и разбавляют эфиром, р-р полученного масла в воде обрабатывают р-ром 6 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3Na$ и получают ТС **Iб**, выход 69%, т. пл. 204° (из 80%-ного сп.); **Iб** (CH_3OH, NaOH), выход 66%. **Iб** нагревают (145°, 3,5 часа) с ТС 2-аминоэтиламмония, разбавляют спиртом, при охлаждении отфильтровывают ТС **Iб** (29%); из фильтрата выделяют 2-(N-бензил-N-2-пиридиламинометил)-ди-

гидроглиоксалин, выход 50%, т. пл. 108° (из петр. эф.). Обработка **Iб** H_2S в смеси $(C_2H_5)_3N$-пиридин приводит к N-бензил-N-2-пиридиламинотиоацетамиду (**XII**), выход 85%, т. пл. 157° (из сп.). Смесь 11 *г* **Iб**, 3,5 *г* $NH_2OH \cdot HCl$, 2 *г* NaOH, 75 *мл* спирта и 3 *мл* воды нагревают в закрытом сосуде (100°, 4 часа) и получают N-бензил-N-2-пиридиламиноацетамидоксим (**XIII**), выход 68%, т. пл. 129—131° (из сп.). Из **XII**, меркураммонийхлорида и спирт NH_3 выделяют **Iб** и в виде пикрата немного α-(N-бензил-N-2-пиридиламино)-ацетамидина (**XIV** — основание), т. пл. 167° (из CH_3CN). Смесь 5 *г* **XIII**, 40 *мл* CH_3OH, 10 *мл* воды, 1,05 *г* NH_4Cl гидрируют (1 *г* скелетного Ni, 60°, 30 *ат*, 4 часа) и выделяют в виде пикрата **XIV**, ТС **XIV**, т. пл. 166° (из *изо*-C_3H_7OH), действием NaOH (быстро) на р-р ТС в разб. HCl получают **XIV**, т. пл. 124—125°. Если подщелачивают р-р ТС в воде, то медленно осаждается N-бензил-N-2-пиридиламиноацетамид, т. пл. 139°, идентичный продукту гидролиза **Iб**. Из **Ia**, *n*-хлорбензилхлорида в сухом $CHCl_3$ (кипячение 2,5 часа) получают хлоргидрат **I** (R = *n*-хлорбензил) (**Iг**), выход 31%, т. пл. 211—212° (из сп.-этилацетата); **Iг**, т. пл. 83—84° (из петр. эф.). **Iг** и ТС 2-аминоэтиламмония нагревают (145°, 45 мин. и 150°, 15 мин.), выделяют 2-(N-*n*-хлорбензил-N-2-пиридиламинометил)-дигидроглиоксалин, выход 68%, ТС, т. пл. 161—162° (из этилацетата-сп.). Из **Iг**, аналогично **XIII**, получают амидооксим, выход 57%, т. пл. 166° (из сп.), который при гидрировании дает α-(N-*n*-хлорбензил-N-2-пиридиламино)-ацетамидин, выделенный в виде ТС, т. пл. 168° (из сп.-*изо*-C_3H_7OH); пикрат, т. пл. 188° (из сп.); возвращается 42% амидоксима. Смесь 15,3 *г* 2-бензиламинопиридина, 3,3 *г* $NaNH_2$ в 100 *мл* C_6H_6 кипятят 1,5 часа, охлаждают, прибавляют р-р 20,4 *г* α-хлор-N,N'-дифенилацетамидина в 50 *мл* C_6H_6, кипятят 2 часа и выделяют α-(N-бензил-N-2-пиридиламино)-N,N'-дифенилацетамидин, выход 10%, т. пл. 118—119° (из сп.-ацетона, 4 : 1); монопикрат, т. пл. 192—192,5° (из этоксиэтанола); дипикрат, т. пл. 150° (из ацетона); сесквихлоргидрат, т. пл. 199° (из сп.-эф.). К 50 *г* **XIII** осторожно прибавляют 200 *г* $(CH_3CO)_2O$, кипятят 1,5 часа и выделяют дигидрат **IIIa**, выход 77%, желтый порошок, т. пл. 201° (разл.; сушка при 90°/5 *мм*), ТС, т. пл. 186° (из сп.-эф.); пикрат, т. пл. 147° (из сп.). При применении хлоргидрата **XIII** выход **IIIa** 90%. Из хлоргидрата **Iб** и $(CH_3CO)_2O$ (100°, 3 часа) выход **IIIa** 95%. Из бисульфитного соединения фенилацетальдегида 2-аминопиридина (95°, 4 часа), аналогично **Ia** получают α-бензил-**Ia**, выход 38%, т. пл. 105,5° (из этилацетата); пикрат, т. пл. 205° (из этоксиэтанола). Действием холодной смеси $(CH_3CO)_2O$-пиридина получают 4-бензил-**IIe**, выход 70%, т. пл. 73—88° (сушка при 56°), вторично плавится 164°. При восстановлении **Iб** $LiAlH_4$ по ранее известному методу (J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 242) получают N-бензил-N-2-пиридилэтилендиамин, выход 70%, т. кип. 152—155°/0,9 *мм*, n_D^{18} 1,6123; фталоильное производное, т. пл. 120°. Ацетилирование основания $(CH_3CO)_2O$ дает смесь диацетильного производного (**XV**), выход 52%, т. пл. 125° (из сп.), и моноацетильного производного, выход 40%, т. кип. 220° (баня)/1,5 *мм*. Восстановление **XV** $LiAlH_4$ в эфире приводит к N-бензил-N,N'-диэтил-N-2-пиридилэтилендиамину, выход 35%, т. кип. 163°/1,2 *мм*, n_D^{21} 1,5715; оксалат, т. пл. 141° (из сп.). При гидролизе **IIIa** 3 н. HCl (20°) получают **Iб**, при нагревании 5 *г* **IIIa** с 10 *мл* 6 н. HCl и подкислении 40%-ным NaOH получают N-бензил-N-2-пиридиламиноацетат Na, выход 73%, т. пл. 294—297°, соль с $C_6H_5CH_2NH_2$, т. пл. 165° (из этоксиэтанола). При гидрировании **IIIa** (лед. CH_3COOH, Pt (из PtO_2), 45—60°) выделяют тетрагидропроизводное, выход 68%, т. пл. 274—275° (дигидрат); продукт кислого гидролиза выделен в виде пикрата $C_{20}H_{19}O_8N_5$, выход 91%, т. пл. 152,5—153°. При алкилировании **IIIa** получены следующие производные 3-бензилпиридино-(1',2'; 1,2)-глиоксалиния (**XVI**): с CH_3J (ацетон, 50 мин.) — иодистый-5-ацетметиламидо-**XVI**, выход 86%, т. пл. 194° (из сп.-эф.), который при обработке р-ром J_2 в смеси водно-спирт. HCl (4 недели при 20°) дает смесь желтых игл иодистого 5-метиламино-**XVI**, выход 31%, т. пл. 156° (экстрагируют холодным CH_3OH), и пурпурного цвета призм в-ва, т. пл. 119° (из CH_3OH); **IIIa** с CH_3J в CH_3OH (4 недели) также дает иодистый 5-метиламино-**XVI**, выход 65%. Из **IIIa** и C_2H_5J (ацетон, 3 часа) получают иодистый 5-ацетэтиламидо-**XVI**, т. пл. 185° (из сп.-эф.). После р-ции **IIIa** с аллилиодидом в ацетоне (5 мин.) выделяют в виде рейнеката 5-ацеталлиламидо-**XVI**, т. пл. 158—160° (из сп.-ацетона). ТС 5-ацетпропиламидо-**XVI** получают из **IIIa** и *n*-$CH_3C_6H_4SO_3CH_2CH_2CH_3$ в горячем изобутилметилкетоне (15 мин.), выход 60%, т. пл. 147,5° (из сп.-эф.). Ацетальоксимным путем аналогично **IIIa** получены другие **III**. Конденсация $C_6H_5CH_2NHCH_2CH_2 \cdot (OCH_3)_2$ с 2-бром-3-метилпиридином приводит к 2-[N-бензил-N-(3-метил-2-пиридил)-амино]-1,1-диметоксиэтану, выход 56%, т. кип. 140—144°/0,25 *мм*, n_D^{22} 1,5583, при гидролизе и оксимировании получают некристаллич. оксим, который с $(CH_3CO)_2O$ дает 3'-метил-**IIIa**, выход 15%; моногидрат, красно-коричневые ромбы, т. пл. 245—247° (разл.; из воды); безводн., т. пл. 249—250° (разл.). Аналогично 1,1-диметокси-2-(2,4,6-триметилбензиламино)-этан (из $BrCH_2CH_2(OCH_3)_2$ и 2,4,6-триметилбензиламина, выход 35%, т. кип. 125—132°/0,9 *мм*) дает 2-[N-2-пиридил-N-(2,4,6-триметилбензил)-амино]-1,1-диметоксиэтан, выход 61%, т. кип. 174—176°/0,8 *мм*; N-2-пиридил-N-(2,4,6-триметилбензил)-аминоацетальдоксим, выход 41%, т. пл. 172° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 222—223° (из воды); **IIIб**, выход 30%, т. пл. 210° (разл.). Из 1,1-диметокси-2-(2-пиридиламино)-этана, $NaNH_2$ и 2-тиенилметилхлорида в толуоле получают 1,1-диметокси-2-(N-2-пиридил-N-2'-тиенилметил)-этан, выход 61%, т. кип. 166—173°/1 *мм*, из него N-2-пиридил-N-(2-тиенилметил)-аминоацетальдоксим, выход 62%, т. пл. 106° (из сп.), и затем **IIIв**, выход, 74%, т. пл. 93° (дигидрат, из воды), безводн., т. пл. 185—186° (разл.); пикрат, т. пл. 149—150° (из сп.). Смесь 10 *г* **Ia**, 11,9 *г* C_2H_5J и 40 *мл* $CHCl_3$ кипятят 24 часа и, выливая в эфир, получают иодгидрат N-этил-N-2-пиридиламинонитрила, выход 54%, т. пл. 182° (из сп.), который при кипячении 10 мин. в $(CH_3CO)_2O$ дает тригидрат **IIIг**, т. пл. 92° (из воды), безводн., т. пл. 163° (разл.); иодгидрат, т. пл. 248° (из сп.). Из 2-анилинопиридина, $NaNH_2$ и $BrCH_2CH(OCH_3)_2$ в C_6H_6 получают 1,1-диметокси-2-(N-фенил-N-2-пиридиламино)-этан, выход 19%, т. кип. 140—145°/1,2 *мм* (возвращается 47% анилинопиридина), который превращают в N-фенил-N-2-пиридиламиноацетальдоксим, выход 45%, т. пл. 93° (из сп.), и далее в **IIIд**, выход 69%, т. пл. 193° (из воды). Из 1,1-диметокси-2-(2-пиридиламино-)-этана и 2-бромпиридина получают 2-(ди-2-пиридил)-амино-1,1-диметоксиэтан, выход 34%, т. кип. 155—160°/1 *мм*, который переведен в неочищ. N,N'-ди-2-пиридиламиноацетальдоксим, выход 36% (масло), и далее в **IIIe**, выход 17%, т. пл. 210—212° (разл.). Кипячением 45 мин. 3 *г* хлоргидрата **Iб** с 10 *мл* $(CH_3CH_2CO)_2O$ получают **III**, выход 90%, т. пл. 135—136°; моногидрат (из воды), кипячение которого с CH_3J в ацетоне (15 мин.) приводит к иодистому 5-пропионметиламидо-**XVI**, выход 65%, т. пл. 135° (из сп.-эф.). Нагреванием (2 часа, 95°) хлоргидрата **Iб** с C_6H_5COCl в пиридине получают **IIIз**, выход 33%, т. пл. 188° (содержит $CHCl_3$; из хлф.-петр. эф.). Аналогично получают **IIIи**, выход 64%, зеленые иглы, т. пл. 208°, с CH_3J в спирте переходит в иодистый 5-бензолсульфонметиламидо-**XVI**, выход 79%, т. пл. 201°

(из воды). 10 *г* **V** и р-р 24,9*г* **IV** в 100 *мл* 1 н. NaOH нагревают 2 часа при 95° и получают **VI**, выход 62%, т. пл. 208—210° (разл.), возвращается 15% **IV**. Из **VI** и 1 н. NaOH (95°, 2,5 часа) получают 1-карбоксиметил-1,2-дигидро-2-сульфанилимидопиридин, выход 84%, т. пл. 127—157° (разл.). Соль с анилином, т. пл. 115°. К-та при нагревании с 5 н. HCl дает сульфаниловую к-ту, выход 60%, и **VII**; пикрат, т. пл. 208°. Из хлорацетонитрила и 2-*п*-толуолсульфонамидопиридина получают 1-цианметил-1,2-дигидро-2-*п*-толуолсульфонимидопиридин, выход 67%, т. пл. 160—162° (из сп.). Аналогично сульфанильному аналогу получают **IX**, выход 70%, т. пл. 166—173° (из 50%-ного этоксиэтанола), гидролизом (горячей 1 н. NaOH) **IX** получают 1-карбоксиметил-1,2-дигидро-2-*п*-толуолсульфонимидопиридин, выход 95%, т. пл. 190° (из сп.-эф.), соль с $C_6H_5CH_2NH_2$, т. пл. 173° (из сп.). **IX** или **VI** кипячением с $(CH_3CO)_2O$ циклизуют в **VIII**, выход 35—36%, т. пл. 229° (из сп.). **VIII** при гидролизе 30%-ным NaOH дает 4-аминопиридино-(1'2'; 1,2)-глиоксалин, выход 58%, т. пл. 73—83° (быстрая перегонка при 2 *мм*); пикрат, т. пл. 200° (разл.; из 50%-ного сп.). Б. Д.

32518. Циннолины. Часть XXXII. Дальнейшее исследование влияния гетероциклических заместителей на синтезы Видмана — Штормера. Н у н н, Ш о ф и л д (Cinnolines. Part XXXII. Further experiments on the effects of heterocyclic nuclei as substituents in the Widman — Stoermer synthesis. N u n n A. J., S c h o f i e l d K.), J. Chem. Soc., 1953, Nov., 3700—3707 (англ.)

Легкость замыкания циннолинового кольца при диазотировании 1-*о*-аминофенил-1-арил-2-(2'-пиридил)-(или хинолил)-этиленов (**I а—н**) определяется природой заместителя R'. В случае сильных нуклеофильных заместителей (*п*-метоксифенил) соль диазония легко замыкает новый цикл независимо от pH среды и с высоким выходом превращается в 4-арил-3-(2'-пиридил)-(или хинолил)-циннолины (**II а—н**). Замыкание циннолинового кольца при диазотировании **I** с другими R' (напр., C_6H_5) удается лишь в определенных условиях р-ции (pH, т-ра). Образование 4-пиридил-(или хинолил)-циннолинов из **I**, $R'=C_5H_4N$ (пиридил) или C_9H_6N (хинолил) протекает легче в случае $R'=3$-C_5H_4N (или C_9H_6N), чем при $R'=2$- или 4-$C_5H_4N(C_9H_6N)$, что авторы объясняют локализацией положительного заряда (при образовании солей **I** в кислой среде) у N-атома кольца, повернутого в положение 3.

а $R=2$-C_5H_4N, $R'=n$-$CH_3C_6H_4$, $R''=H$; **б** $R=2$-C_5H_4N, $R'=n$-$CH_3C_6H_4$, $R''=H$; **в** $R=2$-C_5H_4N, $R'=C_6H_5$, $R''=Cl$; **г** $R=2$-C_9H_6N, $R'=C_6H_5$, $R''=Cl$; **д** $R=3$-C_5H_4N, $R'=n$-$CH_3OC_6H_4$, $R''=H$; **е** $R=CH_3$, $R'=2$-C_5H_4N, $R''=H$; **ж** $R=R''=H$, $R'=3$-C_5H_4N; **з** $R=CH_3$, $R'=3$-C_5H_4N, $R''=H$; **и** $R=R''=H$, $R'=4$-C_5H_4N; **к** $R=R''=H$, $R'=2$-C_4H_3S (тиенил); **л** $R=2$-C_5H_4N, $R'=n$-$CH_3OC_6H_4$, $R''=H$; **м** $R=2$-C_5H_4N, $R'=C_6H_5$, $R''=H$; **н** $R=2$-C_9H_6N, $R'=C_6H_5$, $R''=H$.

Этиленовые соединения **I** получены дегидратацией соответствующих спиртов (см. J. Chem. Soc., 1952, 589) при нагревании до 95°. Смесь подщелачивали и продукт р-ции извлекали эфиром, выходы 93—100%. Перечисляются **I**, конц-ия H_2SO_4 в %, продолжительность нагревания, т. пл. **I** в °С: **Iа**, 50, 1 час, масло; **Iб**, 50, 30 мин., 161—162 (из сп.); **Iв**, 96, 30 мин., масло; **Iг**, 96, 1 час, 147—148 (из разб. сп.); **Iд**, 20, 1 час, масло; **Iе**, 96, 30 мин., масло., **Iж**, 96, 45 мин., масло; пикрат, т. пл. 125—126° (из водн. CH_3OH); **Iз**, 96, 30 мин., масло; **Iи**, 96, 30 мин., масло; **Iк**, 20, 1 час, масло. Д и а з о т и р о в а н и е: **Iл** диазотируют в 2 н. HCl, р-р тотчас разбавляют 0,2 н. HCl до 100 *мл*, через 4 дня нейтрализуют Na_2CO_3; выход сырого **IIл** 100%, т. пл. 157—158° (из CH_3OH). Аналогично, диазотированием в 2 н. HCl, но без последующего разбавления получен 4-*п*-метоксифенил-3-(2'-хинолил)-циннолин, т. пл. 151—152° (полиморфные формы: т. пл. 144—148° и 157—158°). 6 *г* **Iм** диазотируют в 250 *мл* 0,2 н. HCl, через 5 дней подщелачивают; **IIм** очищают хроматографированием в C_6H_6- р-ре на Al_2O_3, т. пл. 145—146°. 0,5 *г* **Iн** диазотируют в 25 *мл* 0,2 н. H_2SO_4, через 21 день выделяют 34,9% **IIн**, т. пл.162—163° (из водн. сп.), пикрат, т. пл. 219—220° (из сп.). При диазотировании 0,5 *г* **Iн** в 8 н. HCl (3 недели) **IIн** выделялся в виде пикрата, выход последнего 0,45 *г*. В 0,2—5,0 н. HCl образуется, возможно, соединение (**III**); пикрат, т. пл. 94—95°. Диазотированием соответствующих **I** получены соединения **II** (указываются последовательно **II**, условия диазотирования (в скобках), выход в %, т. пл. в °С): **IIа** (2 н. HCl, 11 дней, ~20°), 72,2, 164—165 (из бал.-петр. эф.); **IIб** (2 н. HCl, 11 дней), 60, 153—154 (из водн. сп. и бзл-петр. эф.); **IIв** (0,4 н. HCl, 15 дней), 53,3, 143—144 (из водн. сп.); **IIг** (2 н. H_2SO_4, 6 недель), 46,6, 205—206 (из сп.); **IIд** (2 н. HCl, 1 час), 74, 145—146 (из водн. сп.), 4-(2'-пиридил)-циннолин (2 н. HCl, выделение через пикрат) 34,1,125—126, **IIе** (0,2 н. H_2SO_4, 4 дня), 43,2, 155—156 (из бзл.-петр. эф.); **IIж** (0,4 н. HCl, 11 дней), 46, 141—142 (из бзл.-петр. эф.); **IIз** (0,2 н. H_2SO_4, 11 дней), 77,3, 192—193 (из сп.); **IIи** (2 н. HCl, 6 дней, выделен в виде пикрата с т. пл. 276—278° (из CH_3OH); **IIк** (0,4 н. HCl, 4 дня, экстракция реакционной массы кипящим эфиром), выход 0,2 *г* **IIк** из 0,4 *г* **Iк**,85—86 (из эф.). 1 *г* **IIл** и 8 *мл* HBr (*d* 1,5) кипятят 1 час, подщелачивают; выход 4-*п*-оксифенил-3-(2'-пиридил)циннолина 0,86 *г*, т. пл. 265—266° (из сп.). При диазотировании 2-*о*-аминофенил-3-(2'-пиридил)-пропилена (дипикрат, т. пл. 174—175°) в 0,2 н. H_2SO_4 получено незначительное кол-во в-ва, т. пл. 149—151°. 1,85 *г* **Iл** быстро диазотируют в 40 *мл* 2 н. HCl, тотчас добавляют 0,5 *г* Cu-порошка и нагревают. Осадок комплекса $C_{21}H_{15}ON_3Cl_2Cu$, т. пл. 222—223° (из сп.), кипятят с NH_4OH (*d* 0,88) и получают 81% **IIл**. 4 *г* 4-метилциннолина, 8 *г* *п*-нитрозодиметиланилина, 0,5 *г* Na_2CO_3 кипятят в 270 *мл* спирта 7 час., р-р упаривают и получают анил $C_{17}H_{16}N_4$, т. пл. 196—197° (из сп.); анил не гидролизуется 40%-ной HCl. 3 *г* *о*-метоксибензофенона в 50 *мл* эфира прибавляют за 10 мин. к р-ру 2-хинолилметиллития (из 6,1 *г* хинальдина) в эфире, кипятят 1 час, оставляют на 4 часа; выделяют 1-*о*-метоксифенил-1-фенил-2-хинолилэтанол (**IV**), который перекристаллизовывают из эфира (т. пл. сольвата 104—106°) и высушивают при 60°/0,5 *мм*, т. пл. 122,5—123,5°. **IV** (0,2 *г*) дегидратируют нагреванием с 20%-ной H_2SO_4 (5 *мл*, 95°, 2 часа) в 1-*о*-метоксифенил-1-фенил-2-хинолилэтилен, выход 0,18 *г*; пикрат, т. пл. 209—211° (из сп.). Сообщение XXXI см. РЖхим, 1955, 14012. Л. К.

32519. Циннолины. Часть XXXIII. Некоторые 3-арил-4-оксициннолины. О к к е н д е н, С к о ф и л д (Cinnolines. Part XXXIII. Some 3-aryl-4-hydroxycinnolines. O c k e n d e n D. W., S c h o f i e l d K.), J. Chem. Soc., 1953, Nov., 3706—3707 (англ.)

Метод синтеза 4-оксициннолинов путем диазотирования *о*-(аминоарил)-алкилкетонов распространен на *о*-аминодиарилкетоны (**I**, R = арил). Единственными продуктами р-ции и в этом случае являются соответствующие 3-арил-4-оксициннолины (**II**, R = арил); замыкания цикла по Пшорру с образованием замещ. 9-фенантролов не происходит. 0,1—0,2 *г* **I** диазотируют при 0° р-ром $NaNO_2$ и р-р соли диазония нагревают 3 часа

при 60° (А) или оставляют на 4 дня при 15—20° (Б). Получены следующие **II** (приведены выходы в % с указанием в скобках метода и т. пл. в °С): R $=C_6H_5$, $R'=H$, 64 (А), 90 (Б), 265—267; R $= C_6H_5$, $R' = CH_3$, 67 (А), 86 (Б), 310—312, R $= C_6H_5$, $R' = NO_2$, 50 (А), 61 (Б), 347—348; R $= \alpha\text{-}C_{10}H_7$, $R' = H$, 77 (А), 87 (Б), 285—286. С меньшим выходом **II** образуются при обработке р-ров диазониевых солей, полученных из *о*-аминофенилбензилкетона или *о*-аминофенил-α-нафтилметилкетона, Cu-порошком или гипофосфитом Na, а также при диазотировании этих аминов амилнитрилом. Г. К.

32520. Циннолины. Часть XXXIV. 5-, 6- и 7-окси- и 5-, 6-и 7-аминоциннолины. Осборн, Скофилд (Cinnolines. Part XXXIV, 5-, 6-, and 7-hydroxy- and 5-, 6-, and 7-aminocinnolines. Osborn A. R., Schofield K.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2100—2103 (англ.)

Для физ. исследований синтезированы 5-, 6- и 7-оксициннолины (**I**, **II** и **III**) и из них аминированием по Бухереру — 5-, 6- и 7-аминоциннолины (**IV**, **V** и **VI**) (ср. Alford E. J. и др., J. Chem. Soc., 1952, 3009 — получение 3,-4- и 8-изомеров). Метокси-*о*-нитроацетофеноны восстанавливают ($Fe + CH_3COOH$) в метокси-*о*-аминоацетофеноны, которые диазотированием переводят в метокси-4-оксициннолины (J. Chem. Soc., 1948, 1170). Последние превращают ($POCl_3$) в метокси-4-хлорциннолины, восстанавливаемые толуол-*п*-сульфонилгидразидом (**VII**) в метоксициннолины, из которых действием HBr (к-ты) получают **I**—**III**. Аналогично 8-оксициннолину **I** сочетается с $C_6H_5N_2Cl$, но **II** и **III** не реагируют. Ни один из оксициннолинов не дает окрашивания с $FeCl_3$. **IV**, **V**, **VI** и 8-аминоциннолин нормально диазотируются и сочетаются с β-нафтолом. К 32,2 *г* 6-нитросалициловой к-ты в 90 *мл* воды + +14,1 *г* NaOH прибавляют по каплям (1 час, 95°) 114 *г* $(CH_3)_2SO_4$, поддерживая щелочность 50%-ным водн. NaOH, и нагревают 1,5 часа. Общий выход 6-метокси-2-нитробензойной к-ты (**VIII**) 85%, т. пл. 180° (из воды или бзл.). Побочно образуется метиловый эфир **VIII**, т. пл. 62—64° (из петр. эф.), этиловый эфир **VIII**, полученный из хлорангидридов этой к-ты (**IX**), т. пл. 82—83° (из петр. эф.). Гидролиз 2-метокси-6-нитробензонитрила в **VIII** не идет. Для получения 6-метокси-2-нитроацетофенона (**X**) по описанному методу (Walker H. G., Jr, Hauser Ch. R., J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 1386) к размешиваемому эфирному р-ру $C_2H_5OMgCH(COOC_2H_5)_2$ (из 35,2 *г* малонового эфира) прибавляют по каплям **IX** (из 39,4 *г* **VIII** и $SOCl_2$ в C_6H_6) в миним. кол-ве эфира, кипятят 30 мин., разлагают 4 н. H_2SO_4 и экстрагируют эфиром. Масло кипятят 4 часа с 60 *мл* CH_3COOH + +7,5 *мл* конц. H_2SO_4 и 40 *мл* воды, подщелачивают, экстрагируют эфиром и растирают с петр. эфиром, выход **X** 83%, т. пл. 91—92° (из петр. эф.). 32 *г* **X** вносят (1 час) в размешиваемую смесь 46 *г* Fe-порошка, CH_3COOH и воды (по 172 *мл*), кипятят 1 час и экстрагируют эфиром. Из фракции 130—160°/1,5 *мм* выделяют 2-амино-6-метоксиацетофенон (**XI**), т. пл 89° (из эф.-петр. эф.), N-ацетил-**XI**, т. пл. 124—125° (из петр. эф.). К диазосоединению из 9,9 *г* **XI** (приготовлено при 0° в 250 *мл* конц. HCl и 5 *г* $NaNO_2$ в 10 *мл* воды) добавляют 250 *мл* конц. HCl и спустя 4 дня (при ~20°) упаривают досуха в течение 15 мин. Остаток обрабатывают в кипящей воде избытком горячего водн. CH_3COONa, выход 4-окси-5-метоксициннолина (**XII**) 5,80 *г*, т. пл. 275° (разл.; из воды), полиморфная форма, т. пл. 245° (разл.), переходит при стоянии в форму с т. пл. 275°. Нагревают с 50 *мл* $POCl_3$ (~100°) 3,4 *г* **XII** до растворения и затем еще 3 часа, разлагают льдом +4 н. KOH и экстрагируют эфиром 4-хлор-5-метоксициннолин (**XIII**), т. пл. 141—142° (из петр. эф.). Кипятят 5 час. **XIII** с 7 *г* **VII** в 100 *мл* очищ. сухого $CHCl_3$, упаривают и получают хлоргидрат 5-метокси-4-толуол-*п*-сульфонилгидразидоциннолина (**XIV**), т. пл. 221° (разл.; из сп.). Неочищ. измельченный **XIV** вносят (95°, 10 мин.) в 70 *г* безводн. Na_2CO_3 в 700 *мл* воды и кипятят 1 час, экстракция эфиром. Выход 5-метоксициннолина (**XV**) 34% (на **XII**), т. пл. 92—93,5° (из петр. эф.). Кипятят 4 часа 0,79 *г* **XV** в 50 *мл* HBr (*d* 1,5), удаляют HBr под вакуумом и остаток в 25 *мл* воды доводят NH_4OH до pH 6. Выход **I** 0,6 *г*, т. пл. 285° (разл., из сп.). Нагревают 72 часа в запаянной трубке при 100° 0,26 *г* **I** с 12 *мл* NH_4OH (*d* 0,88) и NH_4HSO_3 (4 *мл*; из NH_4OH + $+SO_2$ до насыщения), подщелачивают 50%-ным KOH и экстрагируют $CHCl_3$, выход **IV** 0,128 *г*, т. пл. 160—161° (сублимация при 120°/0,1 *мм* и из бзл.-циклогексана). 5-метокси-2-нитробензойную к-ту (20 *г*) переводят в 5-метокси-2-нитроацетофенон (**XVI**) (11 *г*) аналогично **VIII** с 1,1 *экв* $C_2H_5OMgCH(COOC_2H_5)_2$; т. пл. **XVI** 69—70° (из бзл.-петр. эф.). Синтез **XVI** нитрованием карбоната *м*-оксиацетофенона, т. пл. 98—100° (из сп.), в 5-окси-2-нитроацетофенон, т. пл. 146—147° (из этилацетата), и метилированием последнего дает плохие результаты. 2-амино-5-метоксиацетофенон (**XVII**) получают аналогично **XI** из 29 *г* **XVI**. Выход **XVII** 22,25 *г*, т. кип. ~170°/18 *мм*, т. пл. 55—55,5° (из эф.-петр. эф.). Аналогично **XII** из **XVII** (10 *г*) синтезируют 4-окси-6-метоксициннолин (**XVIII**) с выходом 5,7 *г*, т. пл. 252° (из воды). 5,9 *г* 4-хлор-6-метоксициннолина кипятят 24 часа с 12 *г* **VII** в 200 *мл* сухого $CHCl_3$ и оставляют на неделю при ~20°. Выход неочищ. продукта, вероятно хлоргидрата, 10,1 *г*. Гидрат 6-метокси-4-толуол-*п*-сульфонилгидразидоциннолина (**XIX**), т. пл. 199—201° (разл.; из сп.). В р-р 50 *г* K_2CO_3 в 500 *мл* воды вносят (10 мин., 95°) 5,2 *г* **XIX** и кипятят 4 часа. Экстрагируют эфиром и хроматографируют неочищ. продукт на Al_2O_3 в C_6H_6, выход 6-метоксициннолина (**XX**) 1,4 *г*, т. пл. 87—88° (гидрат из петр. эф.). **II** приготовляют из **XX** аналогично **I**, выход 0,148 *г* (из 0,2 *г*), т. пл. >300° (из воды, темнеет при ~195°). Аминирование **II** проводят аналогично **I** (0,2 *г* **II**, 10 *мл* NH_4OH, 3 *мл* NH_4HSO_3; 100°, 60 час.), выход **V** 0,135 *г*, т. пл. 203—204° (из бзл.). Из 40 *г* 4-метокси-2-нитробензойной к-ты по методу для **VIII** получают 27 *г* 4-метокси-2-нитроацетофенон (**XXI**), т. пл. 49—50° (из эф-.петр. эф.). 24 *г* **XXI** восстанавливают в 2-амино-4-метоксиацетофенон (**XXII**), выход 17,1 *г*, т. пл. 120—121° (из бзл.-петр. эф.), из 7,9 *г* **XXII** вышеописанным методом получают 5,3 *г* 4-окси-7-метоксициннолина (**XXIII**), т. пл. 255—257° (из воды). Кипячением (2 часа) 5 *г* **XXIII** с 30 *мл* $POCl_3$ получают 4-хлор-7-метоксициннолин (**XXIV**), выход 90%, т. пл. 178—179° (из петр. эф.). Из 13 *г* **XXIV** и 26 *г* **VII** в 1200 *мл* $CHCl_3$ (кипячение 12 час. и 7 дней при ~20°) получают 24 *г* хлоргидрата 7-метокси-4-толуол-*п*-сульфонилгидразидоциннолина (**XXV**), т. пл. 169—172° (моногидрат разл.; из сп.-эф.). Из 24 *г* **XXV** по методу для **XIV** (кипячение 3 часа, непрерывная экстракция эфиром, остаток после удаления эфира экстрагируют кипящим петр. эф.) получают 6,95 *г* 7-метоксициннолина (**XXVI**), т. пл. 109—110° (моногидрат разл.; из петр. эф.); **XXVI** $\cdot 2/3\ H_2O$, т. пл. 61—63° (разл.). Деметилированием 6,8 *г* **XXVI**, HBr (к-той) получают 3,7 *г* **III**, т. пл. >300° (из воды и сп., темнеет ~200°), 0,2 *г* **III** дают при аминировании 142 *мг* **VI**, т. пл. 191—192° (сублимация при 130°/0,4 *мм* и из этилацетата). А. Т.

32521. Пиримидины. Часть VIII. Галогено- и гидразинопиримидины. Честерфильд, Мак-Оми, Сейер (Pyrimidines. Part VIII. Hologeno- and hydrazino-pyrimidines. Chesterfield J., McOmie J. F. W., Sayer E. R.), J. Chem. Soc., 1955, Oct., 3478—3481 (англ.)

Синтезированы остававшиеся неизвестными 4,5-дихлор-(**I**), 2,4-5-трихлор-(**II**), 4,5-6-трихлор-(**III**) и 4,6-дихлор-5-бром-(**IV**)-пиримидины; осуществлен новый син-

тез 5-бром-4-хлор-пиримидина (**V**) и исследованы р-ции некоторых пиримидинов с NH_3, тиомочевиной (**VI**) и N_2H_4. **I** и **V** синтезированы взаимодействием 5-хлор-(**VII**) или 5-бром-(**VIII**)-4-оксипиримидина с $POCl_3$, **III** и **IV** аналогичной р-цией из 5-хлор-(**IX**) и 5-бром-(**X**)-4,6-диоксипиримидина; **VII**—**X** получены галоидированием 4-окси-(**XI**) или 4,6-диокси-(**XII**)-пиримидина. **II** синтезирован нагреванием 5-хлорурацила (**XIII**) со смесью $POCl_3$ и PCl_5; при попытке получения **II** аналогичной р-цией урацила (**XIV**) получен 2,4-дихлорпиримидин. Р-цией 2-амино-5-бромпиримидина (**XV**) с HNO_2 получен 5-бром-2-оксипиримидин (**XVI**). Р-цией спирт. р-ра 3 *г* **V** с 15 *мл* NH_3 в течение 48 час. получен 4-амино-5-бромпиримидин, выход 41%, т. пл. 208—210° (разл., из воды); аналогично из **I** получен 4-амино-5-хлорпиримидин, выход 65%, т. пл. 192—194°. При кипячении 1 час 0,6 *г* **I** и 0,4 *г* **VI** в 25 *мл* спирта образуется 5-хлор-4-меркаптопиримидин, выход 65%, т. пл. 212° (разл., из сп.). Постепенным добавлением 5,8 *г* **II** к р-ру 5 *г* Na в 100 *мл* CH_3OH получен 5-хлор-2,4-диметоксипиримидин, выход 74%, т. пл. 72—73°. Нагреванием (2 часа) 2,4 *г* 2-метоксипиримидина с 1,6 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 12 *мл* CH_3OH получен 2-гидразинопиримидин, выход 0,5 *г*, т. пл. 108—110° (из бзл.-CH_3OH). Аналогично из 4-метоксипиримидина получен 4-гидразинопиримидин, выход 55%, т. пл. 132—134° (разл., из бзл.-CH_3OH). Постепенным добавлением 4 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$ к р-ру 3 *г* **I** в 15 *мл* спирта получен 5-хлор-4-гидразинопиримидин, выход 38%, т. пл. 190—192°. Аналогично синтезированы: из **V** — 5-бром-4-гидразинопиримидин, выход 48%, т. пл. 185—187° (разл.); из 5-фенил-4-хлорпиримидина — 5-фенил-4-гидразинопиримидин, выход 54%, т. пл. 140—141°; из 4,6-дихлорпиримидина — 6-хлор-4-гидразинопиримидин, выход 34%, т. пл. 177° (разл.); из **II** — 2,5-дихлор-4-гидразинопиримидин, выход 62%; из 2-хлор-4-фенилпиримидина — 4-фенил-2-гидразинопиримидин, выход 25%, т. пл. 115°. Все синтезированные гидразинопиримидины не обладают биологич. активностью. В р-р 2 *г* **XI** в 15 *мл* CH_3COOH пропускают 1,5 *г* Cl_2, продукт растворяют в воде, подщелачивают $NaHCO_3$ и получают **VII**, выход 0,8 *г*, т. пл. 177—179° (из воды). К 8 *г* **XI** в 200 *мл* CH_3COOH постепенно добавляют р-р 4,4 *мл* Br_2 в CH_3COOH и получают бромгидрат **VIII**, выход 17,2 *г*, т. пл. 243—246° (разл., из сп.), кристаллизацией которого из воды получают **VIII**, выход 6 *г*, т. пл. 199—200°. К р-ру 2 *г* **XV** в смеси 2 *мл* конц. H_2SO_4 и 8 *мл* воды добавляют при 5—10° 1,5 *г* $NaNO_2$ в 10 *мл* воды, через ~16 час. приливают при 75—85° 8 *мл* NH_3(*d* 0,88), продукт растворяют в воде, подкисляют CH_3COOH и получают **XVI**, выход 0,5 *г*, т. пл. 241—243° (из воды). Смесь 3 *г* **VIII**, 22 *мл* $POCl_3$ и 0,7 *мл* $C_6H_5N(CH_3)_2$ (**XVII**) нагревают 3 часа и получают **V**, выход 50%, т. кип. 87°/16 *мм*. Аналогично из 18 *г* **VII**, 120 *мл* $POCl_3$ и 2 *мл* **XVII** получают **I**, выход 48%, т. кип. 82°/34 *мм*. В суспензию 5,6 *г* **XIV** в 100 *мл* воды пропускают при 80—85° Cl_2 и получают **XIII**, выход 4 *г*, т. пл. 314—318° (разл., из воды). При пропускании Cl_2 в суспензию 5 *г* **XIV** в 40 *мл* воды при 100° образуется 5,5-дихлор-5,6-дигидро-6-оксиурацил, выход 6,9 *г* (моногидрат), т. пл. 216—218° (разл., из воды). 10 *г* **XIII**, 60 *мл* $POCl_3$ и 16 *г* PCl_5 нагревают 1,5 часа при 100°, 24 часа при 135—140° и получают **II**, т. кип. 73—74°/3 *мм* (лакриматор). К суспензии 12 *г* **XII** в 60 *мл* CH_3COOH приливают при 70° р-р 6 *мл* Br_2 в 60 *мл* CH_3COOH, через 24 часа отделяют бромгидрат **X** и кристаллизацией из воды получают **X**, выход 10,5 *г*, т. пл. 263—264° (разл.). К суспензии 5,6 *г* **XII** в 100 *мл* CH_3COOH приливают р-р 16,3 *г* хлориода в 100 *мл* CH_3COOH, смесь нагревают 2,5 часа при 100° и получают **IX**, выход 3,8 *г*, т. разл. >230° (из воды). Из 2 *г* **X**, 28 *мл* $POCl_3$ и 1 *мл* **XVII** получают **IV**, выход 46%, т. пл. 75—76°; аналогично получают **III**, выход 77%, т. пл. 49—51°. Часть VII см. РЖХим, 1955, 7486. Д. В.

32522. Новый синтез пиримидинового компонента витамина B_1. Будешинский, Копецкий (Eine neue Synthese der Pyrimidinkomponente des Vitamins B_1. Buděšinský E., Kopecky J.), Сб. чехосл. хим. работ, 1955, **20**, № 1, 52—58 (нем.; рез. русс.)

См. РЖХим, 1955, 40167.

32523. Синтез 2,6-диметил-3-замещенных хиназолонов-4. Мевада, Пател, Шах (Synthesis of 2,6-dimethyl-3-substituted quinazol-4-ones. Mewada G. S., Patel S. R., Shah N. M.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 7, 483—484 (англ.)

Конденсацией 5-метил-N-ацетилантраниловой к-ты (**I**) с ароматич. аминами в условиях подобным описанным ранее (РЖХим, 1956, 25713) получены 2,6-диметил-3-замещ. хиназолоны-4 (перечисляются заместитель в положении 3, т. пл. в °С; хлоргидрат, т. пл. в °С): C_6H_5, 124, 272; $C_6H_4OCH_3$-*n*, 148, 246; C_6H_4Cl-*o*, 175, 240; C_6H_4Cl-*м*, 144, 255—256; C_6H_4Cl-*n*, 150, 264—265; $C_6H_4CH_3$-*o*, 166, 248; $C_6H_4CH_3$-*м*, 125, 252; $C_6H_4CH_3$-*n*, 136, 262. В качестве р-рителя применялся спирт (для *n*-$CH_3OC_6H_4$ — ацетон). Продукт, если нужно, кристаллизовался из петр. эфира. **I** получают следующим образом: *n*-толуидин при обработке NH_2OH и хлоральгидратом дает изонитрозо-*n*-метилацетонилид, который циклизуют в 5-метилизатин (**II**). При окислении **II** щел. H_2O_2 получают 5-метилантраниловую к-ту, которая дает **I** при действии $(CH_3CO)_2O$ в C_6H_6. Б. Д.

32524. Некоторые производные 2,5-диметил-3,6-дифенилпиразина. Бич (Some derivatives 2,5-dimethyl-3,6-diphenylpyrazine. Beech W. F.), J. Chem. Soc., 1955, Sept., 3094—3098 (англ.)

При конденсации диазониевых солей с оксииминоацетоном (**I**) образуются производные 1-оксиимино-1-фенилацетона (**II**), которые после восстановления и конденсации дают арилзамещ. 2,5-диметилпиразины. При нитровании 2,5-диметил-3,6-дифенилпиразина (**III**) и 1,4-диоксида-**III** (**IV**) получают соответственно 2,5-диметил-3,6-ди-*м*-нитрофенилпиразин (**V**) и 1,4-диоксид-**IV** (**VI**). 260 *г* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ и 130 *г* KOH в 1300 *мл* воды встряхивают 24 часа, добавляют 161 *г* $NaNO_2$ при 15—25° и 244 *мл* 50%-ной H_2SO_4 при 0—8°, нейтрализуют 35%-ным р-ром NaOH и выделяют **I**, выход 80%, т. пл. 65—67°. Хлористый фенилдиазоний (из 93 *г* анилина в 230 *мл* HCl + 200 *мл* воды и 69 *г* $NaNO_2$ в 100 *мл* воды при 0—2°) конденсируют с 100 *г* **I** в присутствии 672 *г* CH_3COONa, 25 *г* $CuSO_4$ и 6 *г* Na_2SO_3 в 680 *мл* воды при 20—25° 1 час, выделяют **II**, выход 82%, т. пл. 165—166° (из воды). Диазониевую соль *n*-$NH_2C_6H_4COOC_2H_5$ конденсируют с **I**, кипятят 1 час с 2 н. NaOH, подкисляют, получают 1-*n*-карбоксифенил-1-оксииминоацетон (**VII**), выход 70%, т. пл. 186° (из воды). Получены производные $CH_3COCR = NOH$: R = *o*-$C_6H_4CH_3$ (**VIII**), т. пл. 134—135°; R = *м*-C_6H_4Cl (**IX**), т. пл. 145°; R = *n*-C_6H_4Cl (**X**), т. пл. 177°; R = *n*-$CH_3CONHC_6H_4$ (**XI**), т. пл. 187—188°; R = *n*-$NO_2C_6H_4$ (**XII**), т. пл. 202°; R = 4,3-$CH_3CONHC_6H_3(OCH_3)$ (**XIII**), т. пл. 213—215° (разл.). Аналогично **II** из диазониевой соли 3-аминопиридина получают 1-оксиимино-1,3′-пиридилацетон (**XIV**), выход 60%, т. пл. 201—202° (из CH_3OH). 80 *г* Zn-пыли прибавляют к 60 *г* **II** в 600 *мл* 5 н. NaOH при 25—30°, размешивают 2 часа, разбавляют 600 *мл* воды, экстрагируют $CHCl_3$, барботируют 15 мин. воздух и выделяют **III**, выход 40%, т. пл. 126° (перегонка при 1 *мм*; из разб. CH_3COOH). Аналогично **III** получают: 1) из **VIII** — 2,5-диметил-3,6-ди-*o*-толилпиразин, т. пл. 110—111° (из ацетона (**XV**), CH_3OH и разб. CH_3COOH); 2) из **IX** — 2,5-ди-*м*-хлорфенил-3,6-диметилпиразин, т. пл. 160° (из CH_3COOH и **XV**); 3) из **X** — 2,5-ди-*n*-хлорфенил-3,6-диметилпира-

зин, т. пл. 224—225°; 4) из **XIV** — 2,5-диметил-3,6-ди-3′-пиридилпиразин (**XVI**), выход 54%, т. пл. 202—203° (из CH_3OH и сп.); дииодметилат **XVI**, т. пл. 250 (разл.); 5) из **VII** — 2,5-ди-*п*-карбоксифенил-3,6-диметилпиразин (**XVII**), выход 50%, т. пл. >320° [из пиридина (**XVIII**)]. 3,5 *г* **XVII**, 4,5 *г* PCl_5 и 30 *мл* $POCl_3$ кипятят до растворения, отгоняют $POCl_3$ в вакууме, нагревают с NH_4OH (*d* 0,88) 10 мин., получают 2,5-ди-*п*-карбамилфенил-3,6-диметилпиразин (**XIX**), выход 2,9 *г*, т. пл. >340°. 60,9 *г* **XVII**, 260 *мл* $SOCl_2$ и 2 *мл* **XVIII** кипятят до растворения, отгоняют избыток $SOCl_2$, кипятят с 435 *мл* CH_3OH 3 часа, выделяют 2,5-ди-*п*-метоксикарбонилфенил-3,6-диметилпиразин, выход 71%, т. пл. 243—244° (из CH_3COOH и диоксана). Из **XIX** и NaOBr выделяют 2,5-ди-*п*-аминофенил-3,6-диметилпиразин (**XX**), выход 60%, т. пл. 277° (из 2-этоксиэтанола). **XIII** в CH_3COOH восстанавливают Zn-пылью в разб. CH_3COOH при 60—75°, обрабатывают NH_4Cl и водн. NH_3, выделяют 2,5-ди-(4-ацетамидо-3-метоксифенил)-3,6-диметилпиразин (**XXI**), выход 27%, т. пл. 322° (из CH_3COOH). После кипячения **XXI** с 5 н. HCl (1,5 часа) выделяют NaOH 2,5-ди-(4-амино-3-метоксифенил)-3,6-диметилпиразин, т. пл. 221—223° (из 2-этоксиэтанола). Аналогично из **XI** получают 2,5-ди-*п*-ацетамидофенил-3,6-диметилпиразин, выход 42%, т. пл. >308° (из $C_6H_5NO_2$), который при омылении дает **XX**. Нитрование **III** смесью HNO_3 (*d* 1,5) и H_2SO_4 (*d* 1,84) при 5—10° приводит к **V**, выход 61%, т. пл. 285—286° (из **XVIII**). **V** восстанавливают $SnCl_2 + HCl$ при кипении, обрабатывают NaOH, экстрагируют спиртом, получают 2,5-ди-*м*-аминофенил-3,6-диметилпиразин (**XXII**), выход 69%, т. пл. 235—236° (из сп.). **XXII** по Зандмейеру превращают в 2,5-ди-*м*-хлорфенил-3,6-диметилпиразин, т. пл. 160° (из CH_3COOH и **XV**). **IV** получают при окислении **III** 30%-ной H_2O_2 в CH_3COOH, при 55—60°, выход 87%, т. пл. 259—260° (из CH_3OH или сп.). **VI** получают из **IV** аналогично **V**, выход 48%, т. пл. ~300° (разл.). **VI** с Sn + HCl дает **XXII**. Ю. Р.

32525. Реакции с нитрозодисульфонатом. Сообщение VIII. *о*-бензохиноны и феназины. **Т ё й б е р, Ш т а й г е р** (Reaktionen mit Nitrosodisulfonat. VIII. Mitteilung. ortho-Benzochinone und Phenazine. T e u b e r H a n s - J o a c h i m, S t a i g e r G e r h a r d), Chem. Ber., 1955, **88**, № 6, 802—827 (нем.)

Описан метод получения *о*-бензохинонов р-цией нитрозодисульфоната (**I**) с фенолами, замещ. в пара-положение алкил- или алкоксигруппами. Алкилзамещ. *о*-бензохиноны легко полимеризуются; увеличение мол. веса заместителей стабилизует мономеры. *о*-Хиноидная структура полученных бензохинонов доказана синтезом из них соответствующих феназинов. Для ряда бензохинонов и полимеров, полученных из них, приведены потенциалы полуволны, видимые УФ- и ИК-спектры. К р-ру 540 *мг* *п*-крезола в 20 *мл* эфира добавляют при 10° 3,5 *г* **I** в 200 *мл* воды + 50 *мл* М/6 р-ра KH_2PO_4 (**II**), через 20 мин. (0°) экстрагируют $CHCl_3$, отгоняют р-ритель, извлекают эфиром; из эфирного экстракта вымораживанием (—80°) получают 4-метилбензохинон-1,2 (**III**), выход 71%, т. пл. 79—82° (из эф.); в остатке — димер **III**, т. пл. 119°. Аналогично из 1,5 *г* 4-*трет*-бутилфенола в 150 *мл* ацетона и 6 *г* **I** в 300 *мл* воды + 70 *мл* **II** + 30 *мл* 1 н. CH_3COONa (20°, 3 часа) получают 4-*трет*-бутилбензохинон-1,2 (**IV**), выход 80,5%, т. пл. 68° (из петр. эф.); из 3 ммолей 4-(α,α,γ,γ-тетраметилбутил)-фенола (т. пл. 78°) в 130 *мл* ацетона и 2,1 *г* **I** в 100 *мл* воды + 45 *мл* **II** (0°, 5 час.) — 4-(α,α,γ,γ-тетраметилбутил)-бензохинон-1,2 (**V**), выход 72%, т. пл. 123° (из эф.-петр. эф.); из 0,5 *г* 3,4-диметилфенола в 10 *мл* эфира и 3 *г* **I** в 175 *мл* воды + 20 *мл* **II** (0,5 часа) — 4,5-диметилбензохинон-1,2 (**VI**), выход 465 *мг*, т. пл. 103—104° (из эф.); из 0,95 *г* 2,4-диметилфенола в 20 *мл* эфира и 5 *г* **I** в 250 *мл* воды + 50 *мл* **II** (10°, 0,5 часа) — 3,5-диметилбензохинон-1,2 (**VII**), выход 75%, т. пл. 63—64° (из эф.); из 5 ммолей 3-метил-4-изопропилфенола в 100 *мл* ацетона с 3,5 *г* **I** в 150 *мл* воды + 50 *мл* **II** — 4-метил-5-изопропилбензохинон-1,2 (**VIII**), выход 77%, т. пл. 68° (из эф.-петр. эф.); из 6 ммолей 5-оксигидриндена в 30 *мл* ацетона и 4,5 *г* **I** в 250 *мл* воды + 60 *мл* **II** (5°, 25 мин.) — гидринденхинон-5,6 (**IX**), выход 73%, т. пл. 87—88° (из эф.); из 2,04 *г* 3,4,5-триметилфенола в 60 *мл* ацетона и 9 *г* **I** в 450 *мл* воды + 50 *мл* **II** (20°) — 3,4-триметилбензохинон-1,2 (**X**), выход 91,5%, т. пл. 93—94° (из эф.); из 1,09 *г* 2,4,5-триметилфенола в 40 *мл* ацетона и 6 *г* **I** в 400 *мл* воды + 40 *мл* **II** (0°, 2,5 часа) — 3,4,6-триметилбензохинон-1,2 (**XI**), выход 80%, т. пл. 72° (из эф.); из 4 ммолей монометилового эфира гидрохинона в 5 *мл* эфира с 3 *г* **I** в 200 *мл* воды + 20 *мл* **II** (5°, 1 час) — 4-метоксибензохинон-1,2 (**XII**), выход 87%, т. пл. 88° (из эф.); из 3 ммолей монобензилового эфира гидрохинона в 60 *мл* ацетона и 2,1 *г* **I** в 100 *мл* воды + + 45 *мл* **II** (0°, 20 мин.) — 4-бензоксибензохинон-1,2 (**XIII**), выход 72%, т. пл. 90° (из эф.); из 11,8 ммоля 2-метокси-4-метилфенола в 20 *мл* эфира и 8,4 *г* **I** в 600 *мл* воды + 60 *мл* **II** (3°, 45 мин.) — 3-метокси-5-метилбензохинон-1,2 (**XIV**), выход 68%, т. пл. 89—90° (из эф.); из 510 *мг* 4-этилгваякола в 10 *мл* эфира и 2,2 *г* **I** в 120 *мл* воды + 30 *мл* **II** (0°, 30 мин.) — 3-метокси-5-этилбензохинон-1,2 (**XV**), выход 80%, т. пл. 103—104° (из эф.); из 3,6 ммоля эвгенола в 10 *мл* эфира и 2,5 *г* **I** в 180 *мл* воды + 40 *мл* **II** (0°, 15 мин.) — 3-метокси-5-аллилбензохинон-1,2 (**XVI**), выход 70%, т. пл. 67° (из эф.); из 3 ммолей 4-*н*-гексилрезорцина в 70 *мл* ацетона и 2,1 *г* **I** в 100 *мл* воды + 45 *мл* **II** (0°, 1 час) — 2-окси-5-*н*-гексилбензохинон-1,4, выход 68%, т. пл. 93,5° (из петр. эф.). Смешивают 325 *мг* **III** в 75 *мл* $CHCl_3$ и 275 *г* *о*-фенилендиамина (**XVII**) в 30 *мл* $CHCl_3$, оставляют на 48 час. над Na_2SO_4 и получают 2-метилфеназин, выход 23%, т. пл. 117° (из эф.). Аналогично из 600 *мг* **IV** в 200 *мл* эфира и 430 *мг* **XVII** в 100 *мл* эфира (24 часа) получают 2-*трет*-бутилфеназин, выход 25%, т. пл. 84°; из 330 *мг* **XVII** в 30 *мл* $CHCl_3$ и 3 ммолей **V** в 60 *мл* $CHCl_3$ — 2-(α,α,γ,γ-тетраметил)-феназин (очищен хроматографированием на Al_2O_3), выход 83,5%, т. пл. 98° (из водн. CH_3OH); из 300 *мг* **VI** в 70 *мл* $CHCl_3$ и 240 *мг* **XVII** в 25 *мл* $CHCl_3$ (72 часа) — 2,3-диметилфеназин; из 380 *мг* **VII** в 90 *мл* $CHCl_3$ и 320 *мг* **XVII** в 30 *мл* $CHCl_3$ (72 часа) — 1,3-диметилфеназин, выход 60%, т. пл. 123°; из 325 *мг* **VIII** и 220 *мг* **XVII** в 100 *мл* $CHCl_3$ — 2-метил-3-изопропилфеназин, выход 35%, т. пл. 94° (из водн. CH_3OH); из 650 *мг* **IX** и 500 *мг* **XVII** в 125 *мл* $CHCl_3$ (48 час.) — 2,3-триметиленфеназин, выход 12,5%, т. пл. 139°; из 650 *мг* **X** в 25 *мл* $CHCl_3$ и 450 *мг* **XVII** в 25 *мл* $CHCl_3$ + 0,5 *мл* лед. CH_3COOH (72 часа) — 1,2,3-триметилфеназин, выход 81%, т. пл. 161,5° (из водн. CH_3OH); из эфир. р-ра **XI** и р-ра **XVII** в $CHCl_3$ (с небольшим кол-вом лед. CH_3COOH) (72 часа) — 1,2,4-триметилфеназин, выход 7,5%, т. пл. 120—120,5° (из водн. CH_3OH); из 315 *мг* **XII** и 330 *мг* **XVII** в 200 *мл* $CHCl_3$ (72 часа) — 2-метоксифеназин, выход 18%, т. пл. 123,5° (из эф.); из 580 *мг* и 300 *мг* **XVII** в 90 *мл* $CHCl_3$ — 2-бензоксифеназин, выход 2,5%, т. пл. 111° (из водн. CH_3OH); из 460 *мг* **XIV** и 340 *мг* **XVII** в 150 *мл* (72 часа) — 1-метокси-3-метилфеназин (очищен хроматографированием), выход 92%, т. пл. 152—153° (из петр. эф.); из **XV** и **XVII** в $CHCl_3$ (72 часа) — 1-метокси-3-этилфеназин, выход 45%, т. пл. 100—101° (из водн. CH_3OH); из 290 *мг* **XVI** и 180 *мг* **XVII** в 80 *мл* $CHCl_3$ (48 час.) - 1-метокси-3-аллилфеназин, выход 93%, т. пл. 122° (из петр. эф.). Оставляют на 5 дней эфир. р-р 1 *г* **VI** при 20° и получают полимер, выход 40—50 *мг*, т. пл. 184—185°. Кипятят р-р 1,9 *г* **X** в 180 *мл* эфира, оставляют на 36 час. при 20° и отделяют полимер (мол. в. 532), выход 100 *мг*, т. пл. 220° (разл.). Упаривают досуха эфир. р-р **XI** и получают полимер, т. пл. 150°.

Эфир. р-р **XIII** при стоянии дает полимер, т. пл. 269—270°. Сообщение VII см. РЖХим, 1956, 808. Р. Ж.

32526. Реакция между N,N-ди-2′-хлоралкил-2-нафтиламинами и 4-амино-5-нитрозопиримидинами. Фелтон, Тиммис (The reaction between N,N-Di-2′-chloroalkyl-2-naphthylamines and 4-amino-5-nitrosopyrimidines. Felton D. G. I., Timmis G. M.), J. Chem. Soc., 1954, Aug., 2881—2886 (англ.)

При попытке синтезировать соединения, аналогичные птеридину, найдено, что р-ция 2,4,6-триамино-5-нитрозопиримидина (I) с N,N-ди-2′-хлорэтил-2-нафтиламином (II) или с N,N-ди-2′-хлорпропил-2-нафтиламином (III) приводит к 6,8-диамино-5,7,9,10-тетрааза-1,2-бензантрацену (IV). В тех же условиях 4,6-диамино-2-метилтио-5-нитрозопиримидин (V) и II образует 8-амино-6-метилтио-5,7,9,10-тетрааза-1,2-бензантрацен (VI). Сплавление I с 2-нафтолом (VII) приводит к IV почти с колич. выходом. При взаимодействии I с N,N-ди-2′-оксиэтил-2-нафтиламином, 2-нафтиламином или его хлоргидратом, N,N-ди-2′-ацетоксиэтил-2-нафтиламином, 2-ацетамидонафталином, N-бензилиден-2-нафтиламином или хлоргидратом 2-нафтиламина IV не образуется. Предполагалось, что образование IV или VI идет через стадию четвертичных аммониевых соединений. Для выяснения механизма р-ции исследовано взаимодействие I с иодистым триметил-2-нафтиламмонием (VIII) и показано, что при этом вместо IV образуется иодметилат 3,4;6,7-дибензакридина (IX). Р-ция VIII с V также привела к IX. Попытка получить IX окислением VIII не дала положительного результата. Взаимодействие I с иодистым триэтил-2-нафтиламмонием (X) дало периодид триэтил-2-нафтиламмония (XI), который образуется также из X и J_2. Строение IX подтверждено УФ-спектром (приведены кривые). Таким образом предположение авторов о механизме р-ции осталось недоказанным. 4,5 *г* I 16,2 *г* II и 5,1 *г* безводн. CH_3COONa кипятят 2 часа в 60 *мл* лед. CH_3COOH и получают формиат IV, т. пл. >400° (80%-ная HCOOH), который затем растворяют в горячей 80%-ной HCOOH, выливают в горячий р-р NH_3 в воде и выделяют IV, т. пл. >400° (данные УФ-спектра); диацетамидное производное, т. пл. 322° (разл., из лед. CH_3COOH). Аналогично из I и III синтезируют IV, а из II и V получают VI, т. пл. 330° (разл., из 2-этоксиэтанола). К 4,5 *г* расплавленного VII при 130° прибавляют 1,54 *г* I, смесь перемешивают 2 часа при 150° и экстрагируют примеси эфиром, получают IV. 1,54 *г* I, 6,26 *г* VIII и 1,64 *г* безводн. CH_3COONa кипятят 5 час. в 30 *мл* лед. CH_3COOH; получают твердое в-во, р-р которого в горячем водно-спирт. р-ре NaOH подкисляют CH_3COOH и выделяют 1,29 *г* IX, т. пл. 284° (из 50%-ной HCOOH) (данные УФ-спектра). Аналогично из V и VIII синтезируют IX; из маточного р-ра выделяют пикрат IX (основание), т. пл. 195° (из сп.). Из 3,55 *г* X, 0,78 *г* I и 0,82 *г* безводн. CH_3COONa в 20 *мл* лед. CH_3COOH (4 часа) получают XI, т. пл. 99° (из сп.). Н. Г.

32527. Синтез трисульфанилилмеламина. Курцер, Лосон, Пауэлл (Synthesis of trisulfanilylmelamine. Kurzer Frederick, Lawson Alexander, Powell J. Roy), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 2, 232—236 (англ.)

Синтезирован три-(*n*-ацетамидобензолсульфонил)-меламин (I), полученный действием на *n*-ацетамидобензолсульфонилдициандиамид (II) избытка *n*-ацетамидобензолсульфохлорида (III) в C_5H_5N. Авторы предполагают, что р-ция идет через промежуточное образование ди-(*n*-ацетамидобензолсульфонил)-дициандиамида, который расщепляется в соответствующий мономерный сульфонилцианамид, тримеризующийся далее в I. Лучший выход I получен при конденсации хлористого цианура (IV) с Na-производным *n*-ацетамидобензолсульфонамида (V). При кипячении с р-ром щелочи I легко дает три-(*n*-амидобензолсульфонил)-меламин (VI), бензоилированием которого получают три-(*n*-бензоиламидобензолсульфонил)-меламин (VII), а ацетилированием—I. При действии спирт. HCl VI образует циануровую к-ту (VIII) и сульфаниламид (IX). Изучение УФ-спектров I и VI подтвердило предположение авторов (РЖХим, 1955, 55146), что кривые поглощения в УФ-свете трисульфонилмеламинов определяются заместителями, а не триазиновым ядром. VI в виде тринатриевой соли (X) активен in vitro против стрептококков и особенно пневмококков. К р-ру 0,02 моля II в 40 *мл* безводн. C_5H_5N при ~20° прибавляют 0,04 моля III, нагревают 20 мин. при 55—60° и выливают в 300 *мл* охлажд. до 0° 1,5н. HCl. Высушенный осадок вносят в 150 *мл* кипящего спирта, оставляют на несколько дней и отфильтровывают I, выход 40—50%, т. пл. 300—304° (разл.; из 66%-ного сп.; содержит 1 моль спирта); по удалении кристаллизационного спирта, т. пл. I 302—304° (разл.). Спирт. фильтрат по отделении I (см. выше) после упаривания в вакууме и переосаждения остатка из щел. р-ра дает полимер *n*-ацетамидобензолсульфонилцианамида, выход 21—25%, т. пл. 60—90°. Смесь 0,07 моля V, 0,01 моля IV и 150 *мл* безводн. декалина кипятят при перемеш. 2 часа, осадок растворяют в 200—230 *мл* 0,2 н. NaOH при ~20° и подкисляют HCl. Выпавший осадок прибавляют к 180 *мл* кипящего спирта, отфильтровывают, кипятят с 30 *мл* спирта и снова отфильтровывают; выход I 56—62%. Р-р 0,01 моля I в 150 *мл* 1,5 н. водн. р-ра NaOH кипятят 4 часа, фильтрат оставляют при 0° на 12 час. и получают X, выход 85—90%. Неочищ. X растворяют в 80 *мл* воды, подкисляют 4 н. CH_3COOH и получают VI, выход 70—80%, т. пл. 220—222° (разл.). При кристаллизации из 50%-ного спирта получают VI, содержащий 1 моль кристаллизационного спирта, т. пл. 215—218°. К р-ру 0,001 моля VI в 10 *мл* безводн. C_5H_5N прибавляют 0,01 моля C_6H_5COCl, нагревают 1 час при 100° и выливают при перемешивании в 80 *мл* 1,5 н. HCl при 0°. Осадок отфильтровывают, нагревают с водой до 90° и получают VII, выход 91%, т. пл. 304—306° (разл.; из $C_6H_5NO_2$). Аналогичным образом VI ацетилируют и получают I, выход 60%. При действии на горячий 4%-ный водн. р-р X небольшого избытка 10%-ного водн. р-ра $AgNO_3$ получают трисеребряную соль VI. Через р-р 0,0015 *г* VI в 500 *мл* кипящего абс. спирта пропускают 30 час. HCl, упаривают до 20 *мл* и получают VIII, выход 65%. При упаривании р-ра досуха, растворении остатка в щелочи и подкислении получают IX, выход 72%. В. А.

NHSO₂R / RSO₂HN / NHSO₂R
I R=n-$CH_3CONHC_6H_4$
VI R=n-$NH_2C_6H_4$

32528. О 1,2,4-триазинах. Сообщение II. Синтез ди- и триалкилзамещенных и алкиларилзамещенных 1,2,4-триазинов. Метце (Über 1,2,4-Triazine. II. Mitteilung. Die Synthese di- und trialkylsubstituierter und alkylaryl-substituierter 1,2,4-Triazine. Metze Reinhold), Chem. Ber., 1955, **88**, № 6, 772—778 (нем.)

Насыщенные водн. или метанольные р-ры алифатич. или смешанных алифатическо-ароматич. дикетонов RCOCOR′ при взаимодействии с эквимолекулярным кол-вом гидразида карбоновой к-ты образуют моноацилгидразоны RC(COR′) = NNHCOR″ (I), при нагревании которых с 2 молями NH_3 в абс. спирте под давлением получены ди- и тризамещ. 1,2,4-триазины RC = = NN = C(R″)N = CR′ (II). Оптимальная т-ра р-ции (120—170°) при получении II зависит от заместителей R,R′ и R″; избыток NH_3 повышает выход. 8,6 *г* диацетила в 40 *мл* воды смешивают с 6 *г* формилгидразида в 20 *мл* воды, через 3 часа отфильтровывают, высушивают в эксикаторе и экстрагируют эфиром. Получают диацетилмоноформилгидразон (Ia), выход 76%, т. пл.

130°. Аналогично (иногда вместо воды берут CH_3OH, пропионилгидразон немедленно отсасывают, дипропионил берут без р-рителя) получены следующие I: (перечисляются R, R′ и R″, р-ритель, выход в %, т. пл. в °C): CH_3, CH_3, C_2H_5, вода, 62, 132; CH_3, C_2H_5, H, вода, 73, 131; CH_3, C_2H_5, C_2H_5, вода, 66, 112; CH_3, C_2H_5. C_6H_5, горячая вода, 87, 140 (из сп.); C_2H_5, C_2H_5, H, метанол (III), 63, 106; C_2H_5, C_2H_5, CH_3, III, 81, 91 (из III-воды, 1: 3); C_2H_5, C_2H_5, C_2H_5, III, 59, 78; C_2H_5, C_2H_5, C_6H_5, III, 83, 128 (из III); CH_3, C_6H_5, H, III, 76, 121(из III) (Iб); CH_3, C_6H_5, C_2H_5, III, 76, 124 (из (III); CH_3, C_6H_5, C_6H_5, горячий III, 87, 162 (из III). II получены тремя вариантами: а) 6,4 *г* Ia с 1,7 *г* NH_3 в 50 *мл* абс. спирта нагревают 7 час. при 145—150°, спирт упаривают в вакууме. Получают II($R=R'=CH_3$, $R''=H$), выход 77%, т. кип. 87—88°/14 *мм*, т. пл. 5—6°, б) 5 *г* диацетилмонобензоилгидразона с 0,9 *г* NH_3 в 40 *мл* абс. спирта нагревают 7 час. при 130—135°, на следующий день прибавляют воду, отфильтровывают осадок, промывают 40%-ным спиртом. Получают II ($R=R'=CH_3$, $R''=C_6H_5$), выход 78%, т. пл. 82° (из сп. осаждением водой); в) 9,5 *г* Iб с 1,7 *г* NH_3 в 70 *мл* абс. спирта нагревают 8 час. при 140—145°, спирт упаривают в вакууме, остаток растворяют в эфире, экстрагируют 25—30%-ной H_2SO_4 (3 раза по 30 *мл*), при охлаждении подщелачивают разб. NaOH и вновь экстрагируют эфиром. Получают II($R=CH_3$, $R'=C_6H_5$, $R''=H$), выход 61%, т. пл. 96° (из разб. сп.). Аналогично получены следующие II (перечисляются т-ра р-ции, метод, выход в %, т. кип. в °C/14 *мм* и т. пл. в °C): 3,5,6-триметил-, 135—140, а, 91, 96, 49—51 (из петр. эф.); 5,6-диметил-3-этил-, 145—150, а, 85,—6—(—4), 102; 6-метил-5-этил-, 155—160, а, 79, 96, —; 3,6-диметил-5-этил-, 145—150, а, 87, 102, 46—47 (из петр. эф.); 6-метил-3,5-диэтил-, 160—165, а, 82, 110, 11—12; 6-метил-5-этил-3-фенил-, 140—145, б, 72, —, 122; 5,6-диэтил-, 145—150, а, 73, 105, —; 3-метил-5,6-диэтил-, 130—135, а, 89, 109, 19; 3,5,6-триэтил-, 150—155, а, 71, 118, —; 5,6-диэтил-3-фенил-, 125—130, б, 79, —, 56; 3,6-диметил-5-фенил-, 145—150, в, 62, —, 102; 6-метил-3-этил-5-фенил-, 140—145, в, 61, —, 64 (из петр. эф.); 6-метил-3,5-дифенил-, 115—120, б, 74, —, 104—106 (из петр. эф.). Сообщение I см. РЖХим, 1955, 40175. М. Л.

32529. Полиазабициклические соединения. Часть I. Предварительные опыты синтеза бензо-1,2,4-триазинов методом Бишлера и Бамбергера. **А б р а м о в и ч, С к о ф и л д** (Polyazabicyclic compounds. Part I. Preliminary Experiments on the Bischler and the Bamberger synthesis of benzo-1 : 2 : 4-triazines. A b r a m o v i t c h R. A., S c h o f i e l d K.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2326—2336 (англ.)

N-ация-N′-*о*-нитрофенилгидразины гидрируют в N-ацил-N′-*о*-аминофенилгидразины, которые в кислых условиях при окислении переходят в бенз-1,2,4-триазины или подвергаются перегруппировке (миграция ацильной группы) с последующей циклизацией в N-аминобензиминазолы. Бензтриазины получены также из формазанов действием H_2SO_4-CH_3COOH. N-формил-N′-*о*-нитрофенилгидразин, полученный взаимодействием *о*-нитрофенилгидразина с 100%-ной HCOOH, гидрируют в присутствии Pd/C в спирте и получают N-*о*-аминофенил-N′-формилгидразин (I), т. пл. 120—121°. 0,39 *г* I нагревают с 4 *мл* 4 н. HCl (95°, 6 мин.), добавляют 3,5 *г* KOH в 16 *мл* воды и р-р $K_3Fe(CN)_6$ (1,7 *г* в 16 *мл* воды) и после экстракции эфиром выделяют 60 *мг* бенз-1,2,4-триазина (II), т. пл. 76—77° (возгонка при 80°/1 *мм*, из петр. эф.); пикрат, т. пл. 98—99°. При нагревании I и $C_6H_5NO_2$ в C_6H_6, насыщ. HCl (газ), также был получен II (выход 70 *мг* из 0,4 *г*). Аналогично получены N-ацетил-N′-*о*-аминофенилгидразин (III), т. пл. 164—166° (из сп.), и N-*о*-аминофенил-N′-бензоилгидразин (IV), т. пл. 163—164° (из этилацетата) из соответствующих нитрогидразинов. При окислении III $K_3Fe(CN)_6$ был получен 3-метилбенз-1,2,4-триазин (V), выход 56,8%, т. пл. 97—98° (из петр. эф.), и нерастворимый в петр. эфире 2-метилбензиминазол (VI), т. пл. 173—174° (из бзл.). При р-ции III с $C_6H_5NO_2$ в толуоле, насыщ. HCl, также получают V. Соответственно при окислении IV выделен 3-фенилбенз-1,2,4-триазин (VII), выход 22%, т. пл. 126—127° (из бзл.-петр. эф.), и 1-амино-2-фенилбензиминазол (VIII), т. пл. 198—200°; при р-ции с $C_6H_5NO_2$ выделен VII. Показано, что при продолжительном нагревании с HCl выход триазинов уменьшается. При кипячении I, III и IV с р-ром Na-соли *м*-нитробензолсульфокислоты, подкисленного HCl (лакмус), наряду с небольшим кол-вом триазинов, выделяют 1-аминобензиминазол (IX), т. пл. 156—156,5° (из бзл.), 1-амино-2-метилбензиминазол (X), т. пл. 164—165° (из бзл.), и VIII, т. пл. 204—205° (из бзл.) соответственно. IX и X с бензальдегидом и каплей пиперидина в спирте (кипячение 1 час) образуют бензилиденовые основания: 1-бензилиденаминобензиминазол, т. пл. 126—127° (из бзл.-лигр.), и 2-метил-1-бензилиденаминобензиминазол, т. пл. 133,5—134,5° (из смеси бзл.-лигр.). Образование N-аминобензиминазолов авторы объясняют перемещением ацила из гидразинной в аминную группу, а также преимуществом образования пятичленного цикла. Установить же, происходит ли образование триазина из ациламино- или из ацилгидразиновых соединений авторам не удалось. При окислении IX $K_3Fe(CN)_6$ получен бензиминазол, т. пл. 170—171°; при аналогичном окислении X получен VI, т. пл. 174—176°. Р-ция Бишлера была применена и к N-формил-N′-2,4-динитрофенилгидразину (т. пл. 187—188°) и N-ацетил-N′-2,4-динитрофенилгидразину, которые при гидрировании в спирте (Pd/C) образуют с низкими выходами 6-аминобенз-1,2,4-триазин, т. пл. 298—299° (разл.; из сп.), и 6-амино-3-метилбенз-1,2,4-триазин, т. пл. 265—266° (разл.), соответственно. По методу Бамбергера триазины были синтезированы взаимодействием уксуснокислых р-ров соответствующих формазанов с H_2SO_4 (смешение при 0° и нагревание 95°, 10—15 мин.). Таким путем получены II, выход 61%, и феназин, выход 3,5%, т. пл. 176—177° (из сп.) из 1,5-дифенилформазана; V, выход 70%, из 3-метил-1,5,-дифенилформазона; VII с выходом 87% — из 1,3,5-трифенилформазана; 6-метокси-3-фенилбенз-1,2,4-триазин, выход 30%, т. пл. 197—198° (из бзл.),— из 1,5-ди-*п*-метоксифенил-3-фенилформазана (получен из диазотированного *п*-анизидина и р-ра *п*-метоксифенилгидразона бензальдегида (т. пл. 121—122°) в пиридине при 0°, т. пл. 165—166° (из сп.). Аналогично из 1,5-ди-*о*-метоксифенилформазана, т. пл. 151—152°, полученного взаимодействием диазотированного *о*-анизидина с малоновой к-той, выделен 8-метоксибенз-1,2,4-триазин (XI), выход 38,5%, т. пл. 149—150° (из бзл.-петр. эф. и возгонки при 150°/1 *мм*), и 1,6-диметоксифеназин (XII), выход 3,8%, т. пл. 253—254°. Из 1,5-ди-*о*-метоксифенил-3-метилформазана, т. пл. 142—143° (из водн. сп.), полученного взаимодействием диазотированного *о*-анизидина с *о*-метоксифенилгидразоном пировиноградной к-ты (т. пл. 119—121°), синтезирован 8-метокси-3-метилбенз-1,2,4-триазин (XIII), выход 39,3%, т. пл. 124—125° (из бзл.-петр. эф. и возгонки при 135—145°/1 *мм*), и XII, выход 8,3%. Из формазана, полученного р-цией диазотированного *о*-анизидина с *о*-метоксифенилгидразоном бензальдегида (т. пл. 88—90°), синтезирован 8-метокси-3-фенилбенз-1,2,4-триазин (XIV), выход 43%, т. пл. 155—156° (возгонка при 140°/1 *мм*, из бзл.-петр. эф.). Из 1,5-ди-*п*-метоксифенилформазана получен продукт с т. пл. 109—113°; авторы предполагают, что он содержит следы 2,7-диметоксифеназина. В тех же условиях из фармазана, полученного взаимодействием диазотированного *о*-анизидина с *п*-метоксифенилгидразоном пировиноградной к-ты

(т. пл. 142—143°), продукт циклизации выделить не удалось. Попытка деметилировать **XI**, **XIII** и **XIV** нагреванием их с безводн. $AlCl_3$ в C_6H_6 привела к получению фенольных продуктов р-ции неопределенного состава с т. пл. 238—239, 177—178, 213—214° соответственно. Авторы указывают, что наличие групп CH_3 и C_6H_5 в положении 3 формазана улучшает выход, а CH_3O-группа, находящаяся в мета-положении к месту циклизации, наоборот, снижает выход триазинов. Авторы считают, что из двух рассмотренных методов синтеза триазинов метод Бамбергера лучше, за исключением лишь некоторых частных случаев. Для N-метилбензимиазола **II**, **V**, **IX** и **X** приводятся кривые спектров (200—360 *мμ*). Н. С.

32530. Бензазолы. Сообщение I. К лактамной-лактимной таутомерии бензоксазолона. Циннер, Хербиг (Benzazole. I. Mitteilung. Zur Lactam-Lactim-Tautomerie des Benzoxazolons. Zinner Helmut, Herbig Herbert), Chem. Ber., 1955, **88**, № 5, 693—697 (нем.)

С точки зрения работ Бендера (Ber., 1886, **19**, 2951, 2269) дискуссируются две формы бензоксазолона (I)— лактамная $C_6H_4NHCO—O$ (**Iа**) и лактимная $C_6H_4N=C(OH)—O$ (**Iб**). Авторы доказывают, что при хим. р-циях всегда реагирует только форма **Iа** и в р-рах существует вероятно тоже **Iа**. Подвижный H-атом находится у N-атома («N-кислотный»). Для доказательства приводятся р-ции **I** с диазоалкиленами, хлорангидридами (ХА) карбоновых к-т и ХА сульфокислот. **I** имеет слабо кислый характер, благодаря ему **I** очень легко реагирует с диазометаном (**II**) и диазоэтаном (**III**), образуя соответственно N-метилбензоксазолон(**IV**) и N-этилбензоксазолон (**V**). **I** метилируется диметилсульфатом. Положение равновесия форм **Iа** и **Iб** зависит от величины pH. В кислой среде метилирование не происходит; в щел. среде возникает только **IV** (Stephens F.F., J. Chem. Soc., 1951, 325). Исследовано влияние сильно полярных р-рителей на таутомерное равновесие. Р-ция **I** с эфиром хлормуравьиной к-ты в нитрилене и диоксане не наступает. В пиридине образуется исключительно N-карбэтоксибензоксазолон. С избытком ХА бензолсульфокислоты (**VIа**), ХА *п*-толуолсульфокислоты (**VIб**), ХА *п*-ацетамидобензосульфокислоты (**VIв**) и ХА метансульфокислоты (**VII**) в щел. р-ре получаются только соответствующие N-сульфонилбензоксазолоны (**VIII а, б, в**). Доказательство строения неизвестных ранее **VIII** проведено встречным синтезом: О-сульфамидофенолы (**IX а, б, в**), полученные из О-аминофенола (**X**) и соответствующего **VI**, конденсируются с $COCl_2$ до **VIII**. Кроме того, **VIII** можно гидролизовать нагреванием с 4 н. NaOH до **IX**. Подобное доказательство для N-метаносульфонилбензоксазолона (**XI**) провести нельзя, так как метансульфамидофенол в чистом виде не синтезируется и при гидролизе нельзя изолировать метилсульфонилбензоксазолон. **I** с ХА *п*-нитробензойной к-ты (**XII**) в пиридине переведен в X-(*п*-нитробензоил)-бензоксазолон (**XIII**), доказательство строения которого проводится синтезом из 2-(*п*-нитробензамино)-фенола (**XIV**) и $COCl_2$. Из **I** и эфирного р-ра **II** при +5° получают **IV**, выход 92%, т. пл. 85° (из сп. или петр. эф.). Аналогично (~20°) из **I** и избытка **III** получают **V**, выход 89%, т. кип. 135°/15 *мм*. К-соль **I** (аморфный порошок) образуется при внесении 0,4 *г* K в р-р 2,0 *г* **I** в 50 *мл* кипящего C_6H_6. Нагревают 2 часа 4,4 *г* ХА **VIа** с 5,4 *г* **X** в 50 *мл* спирта, выход 2-бензолсульфамидофенола 64%, т. пл. 138° (из воды, затем из C_6H_6). 2-(*п*-ацетиламидобензолсульфамидо)-фенол получают аналогично из ХА **VIв** и **X**, выход 52%, т. пл. 219° (из сп.+ небольшое кол-во $SnCl_2$). Для образования **VIIIа** применяют 3 метода: 1) к р-ру 2,0 *г* **I** и 2,8 *г* ХА **VIа** в 20 *мл* спирта прибавляют по каплям 2 н. спирт. р-р KOH до слабо щел. р-ции и охлаждают до 0°, выход 74%, т. пл. 140—141° (из сп.); 2) р-цию проводят в пиридине. После стояния (2 часа) при 20° отгоняют в вакууме половину р-рителя, остаток выливают в 50 *мл* воды, выход 61%; 3) в р-р 2,0 *г* **IXа** в 25 *мл* сухого пиридина при охлаждении пропускают 5 мин. сухой $COCl_2$ (3 пузырька в сек.). Аналогично получают **VIIIб**, т. пл. 143° (из сп.), выходы 68,56 и 90% соответственно. **VIIIв** получают 1 и 3 методами, т. пл. 231—232°, выходы 67 и 77% соответственно. N-(*п*-аминобензолсульфонил)-бензоксалон получают, нагревая 90 мин. **VIIIв** с 2 н. спирт. р-ра HCl, выход 84%, т. пл. 200° (из сп.). **XI** синтезируют из 2,0 *г* **I** и 2,2 *г* **VII** методами 1 (или 2) для **VIIIа**, т. пл. 141° (из воды), выход одинаковый 69%. 2,0 *г* **VIIIа** кипятят 15 мин. с 40 *мл* 4 н. NaOH, нейтрализуют 2 н. H_2SO_4, осаждается **IXа**, выход 77%, т. пл. 138° (из воды). Аналогично из **VIIIб** получают **IXб**, выход 71%, т. пл. 140°. 2,5 *г* **I** и 3,75 *г* **XII** в 40 *мл* пиридина оставляют стоять при 20° 3 часа. Выпавший при добавлении 200 *мл* воды неочищ. **XIII** кипятят с петр. эфиром для удаления **XII**, выход 76%, т. пл. 213° (из сп.). 2,0 *г* **XIV** в 20 *мл* пиридина конденсируют с $COCl_2$, как выше описано. Выход **XIII** 80%. О. К.

32531. Бензазолы. Сообщение II. Отношение 5,7-динитробензоксазолона к диазометану и хлорангидридам карбоновых и сульфоновых кислот. Циннер, Хербиг (Benzazole. II Mitteilung. Das chemische Verhalten des 5.7-Dinitro-benzoxazolons gegen Diazomethan, Carbonsäure- und Sulfonsäurechloride. Zinner Helmut, Herbig Herbert), Chem. Ber., 1955, **88**, № 8, 1241—1244 (нем.)

Исследованы свойства 5,7-динитробензоксазолона (**I**), который образует с CH_2N_2 (**II**) 3-метил-5,7-динитробензоксазолон (**III**), с $(CH_3CO)_2O$ (**IV**) или CH_3COCl (**V**) — 3-ацетил-5,7-динитробензоксазолон (**VI**). Строение **III** и **VI** доказано их гидролитич. превращением соответственно в 2-метиламино- (**VII**) и 2-ацетамино-4,6-динитрофенолы (**VIII**). При р-ции **I** с бензоилхлоридом (**IX**), метан- (**X**), бензол- (**XI**) или *п*-толуол-сульфохлоридами (**XII**) наблюдается расщепление гетероцикла и образование соответственно 2-бензамино- (**XIII**), 2-метансульфамино-(**XIV**), 2-бензолсульфамино-(**XV**) или 2-*п*-толуолсульфамино-4,6-динитрофенолов (**XVI**). **I** получен конденсацией 2-амино-4,6-динитрофенола (**XVII**) с $COCl_2$ в лед. CH_3COOH (**XVIII**). В р-р 20 *г* **XVII** в 500 *мл* **XVIII** пропускают при 30° $COCl_2$ до оранжевого окрашивания р-ра, отгоняют 250 *мл* **XVIII**, добавляют 400 *мл* воды и отделяют **I**, выход 72%, т. пл. 221,5° (из **XVIII**). К взвеси 2 *г* **I** в 10 *мл* эфира постепенно приливают 50 *мл* 0,25 *M* эфир. р-ра **II**, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в ацетоне и осаждают водой **III**, выход 88%, т. пл. 216° (из **XVIII**). 2 *г* **III** кипятят 15 мин. с 60 *мл* 2 н. NaOH, охлаждают до 70°, нейтрализуют 2 н. H_2SO_4 и получают **VII**, выход 68%, т. пл. 143—144° (из сп.). 2 *г* **I** в 20 *мл* **IV** нагревают 30 мин. при 100°, охлаждают, разбавляют 50 *мл* воды и выделяют **VI**, выход 82%, т. пл. 212° (из **XVIII**). К р-ру 2 *г* **I** в 30 *мл* пиридина добавляют 0,7 *г* **V**, нагревают смесь 3 часа при 20°, добавляют 100 *мл* воды и получают **VI**, выход 73%. 2,0 *г* **VI** и 60 *мл* 2 н. NaOH нагревают 45 мин. при 50°, добавляют равный объем воды, нейтрализуют 2 н. H_2SO_4 и выделяют **VIII**, выход 67%, т. пл. 204° (из воды или сп.). К р-ру 2 *г* **I** в 30 *мл* пиридина добавляют 1,35 *г* **IX**, оставляют смесь на 5 час. при 20°, отгоняют р-ритель и осаждают водой **XIII**, выход 41%, т. пл. 224° (из **XVIII**). К р-ру 2 *г* **I** в 25 *мл* пиридина добавляют при 20° 1,2 *г* **X**, оставляют смесь на 2 часа, отгоняют р-ритель, добавляют 80 *мл* воды; продукт растворяют в 100 *мл* 1 н. NaOH и осаждают H_2SO_4 **XIV**, выход 34%, т. пл. 210° (из **XVIII**), или смесь 5 *г* **XVII** и 3 *г* **X** нагревают 30 мин. при 140° и получают **XIV**,

выход 16%. Аналогично из смеси 2 *г* I и 1,7 *г* XI или из 5 *г* XVII и 4,5 *г* XI получают XV, выход 33 и 56%, т. пл. 199°; из 2 *г* I и 1,8 *г* XII или из 5 *г* XVII и 4,75 *г* XII (нагревание 30 мин. при 160°) получают XVI, выход 32 и 54%, т. пл. 189°. Д. В.

32532. Местные анестетики. V. 4-морфолинилалкил-ариловые эфиры. Райт, Мур (Local anesthetics-V. 4-morpholinylalkyl aryl ether. Wright Howard B., Moore M. B.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 17, 4396—4398 (англ.)

В продолжение предыдущей работы (J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 2281, 5525) с целью получения новых местных анестетиков взаимодействием γ-4-морфолинилпропилхлорида с K-солями фенолов по методике, описанной ранее (см. ссылку выше) синтезированы: $RC_6H_4O(CH_2)_2CH_2NCH_2CH_2OCH_2CH_2$ (даны R, выход в %, т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С): 2-OCH_3, 99, 155—156/2; 4-циклогексил (I), 53, 90; 2-$OCH_2C_6H_5$, 84, 78—79; 4-OC_4H_9-*н* (II), 45, 196/6; 4-(γ-морфолинилпропокси (получен диалкилированием гидрохинона), 55, 84—85; 4-C_6H_5 (III), 78, 97—98; 4-Cl, 94, —; хлоргидрат, т. пл. 164—165°; 4-*трет*-амил, 51, 177/1,4; 4-(γ-морфолинилпропоксифенил)-сульфонил, 72, 90—91; 2-C_6H_5, 100, 200—201/2,8; 2-Cl, 51, 170—172/2,5; 2-NO_2, 29,4, 171—173/1,9; 4-COC_6H_5, 38, 226—227/0,9; 3-γ-морфолинилпропокси (получен диалкилированием резорцина), 22,217—218; 2-OH (получен неполным алкилированием пирокатехина), 50, 103—104; 3-(4-дифенил-4')-оксиэтил, —, 208—210/1,2; 4-анилино, 50, 238—240/3,7; 4-H, —, 134—135/3,3; 4-NO_2, 60, 82—84; 4-NH_2, 33, —; хлоргидрат, т. пл. 213°; 4-CH=NC_6H_5, 17, 75—76; 4-$CH_2NHC_6H_5$, 72, 88; 2-OC_4H_9-*н*, 43, 193—194/4,3; 3-NHC_6H_5, 70,5, 80—81; 4-N(CH_3)C_6H_5, небольшой, 52—53; 3-OC_4H_9-*н*, 22, 190—191/2,1; 2-NHC_6H_5, 35,2, 255—257/5; 4-$CH_2C_6H_5$, 45, 184—185/2,3; 4-C=(NOH)C_6H_5, небольшой, 159—161; 4-C_8H_{17}, 68, 190/1,5; 4-SCH_3, 47, 165/0,7; 4-SC_4H_9-*н*-59, 164—166/0,15; 4-α-нафтиламино, небольшой, 98—99. Получены также $ArO(CH_2)_3NCH_2CH_2OCH_2CH_2$ (даны Ar, выход в %, т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С); 2-этокси-5-пропенилфенил (IV), 58, 195—196/2,5; 2-этокси-5-пропилфенил (V) (получен каталитич восстановлением IV), 100, —; хлоргидрат, т. пл. 149°; 2-метокси-5-пропенилфенил (VI), 48, 200—201/3,8; 2-(пентил-2')-4-метилфенил, 50, 182—184/4,2; 4-циклогексилфенил, 75, —, хлоргидрат, т. пл. 176°; 2-метокси-4-аллилфенил (VII), 31, 171—172/0,75; 2-*трет*-бутил-5-метилфенил, 23, 165/1,4; 2-метокси-4-пропенилфенил, 52,5, 192/3; 2-ацетамидо-6-*н*-пропилфенил, 46, 67—68; 3-метокси-4-карбэтоксифенил, небольшой, —; хлоргидрат, т. пл. 121—122; α-нафтил, 52, 193—194/1,2; 8-хинолил, 23,2, 64—66; 1-изохинолил, небольшой, 195—196/2; 2-тетрагидропиранил, 18,3, 135/1,8; 5,6,7,8-тетрагидронафтил-1, 24, 150—152/0,35; 1,2,3,4,-тетрагидронафтил-2, 32,7, 147/0,2. Получены $RC_6H_4O(CH_2)_nNCH_2CH_2OCH_2CH_2$ (даны R, *n*, выход в %, т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С): 4-OC_4H_9-*н*, 2,57, 201/9; 4-C_6H_5, 4, небольшой, 60—61; 4-OC_4H_9-*н*, 5, небольшой, 39, хлоргидрат, т. пл. 164—166°; 4-OC_4H_9-*втор*, 3, 60, 166/0,8; 4-OC_5H_{11}-*втор*, 3, 69, 188/1,7; 4-OC_7H_{15}-*н*, 3, 63, 200/0,7; 4-OCH_3, 3, 31, 42—44; 4-OC_3H_7-*н*, 3, 11, 153/0,55, хлоргидрат, т. пл. 165—166°; 4-OC_2H_5; 3, 46, 142/0,25; 4-OC_8H_{17}-*н*, 3, 27, 8, —; хлоргидрат, т. пл. 171—172°; 4-OC_4H_9-*н*, 4, 71,5, 165/0,7; 4-$OC_{10}H_{21}$-*н*, 3, небольшой, 39—40; 4-OC_6H_{13}, 3,46, 188/1,1. Получены также *п*-*н*-$C_4H_9OC_6H_4NH(CH_2)_3$-$NCH_2CH_2OCH_2CH_2$, выход небольшой; хлоргидрат, т. пл. 214—215° (разл.), и *п*-*н*-$C_4H_9OC_6H_4S$—$(CH_2)_3$-$NCH_2CH_2OCH_2CH_2$, выход 58%, т. кип. 219—221°/3,2 *мм*. I обладает слабой местноанестетич. активностью; II оказывает очень хорошее анестетич. действие (АД); гидрирование боковой цепи не изменяет АД и токсичности (в-во V); замена этоксигруппы в IV на метокси в VI не изменяет токсичности и снижает АД. Перемещение пропенильной группы из положения 5 в положение 4 снижает АД до нуля (в-во VIII); в VII замена пропенильной группы на аллильную с одновременным перемещением в положение 4 не изменило активности. II и III обнаружили максим. местноанестетич. активность и миним. токсичность. Сообщение IV см. РЖХим, 1955, 31648. Л. Я.

32533. Получение N-бензил-3-морфолонов и N-бензил-3-гомоморфолонов из N-(оксиалкил)-хлорацетамидов. Серри, Уинтрон, Ракунд, Таллар (The preparation of N-benzyl-3-morpholones and N-benzyl-3-homomorpholones from N-(hydroxyalkyl)-chloroacetamides. Surrey Alexander R., Winthrop Stanley O., Rukwid Marcia K., Tullar Benjamin F.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 3, 633—636 (англ.)

Из N-бензилэтаноламинов RC_6H_4 (или $R_2C_6H_3$)CH_2-$NHCH_2CH_2OH$ (I) и $ClCH_2COCl$ получены N-бензил-N-(2-оксиэтил)-хлорацетамиды RC_6H_4 (или $R_2C_6H_3$)·$CH_2N(CH_2CH_2OH)$ — $COCH_2Cl$ (II), которые при обработке спирт. KOH циклизуются в N-бензил-3-морфолоны RC_6H_4 (или $R_2C_6H_3$)$CH_2NCH_2CH_2OCH_2CO$ (III). Получить таким путем N-фенилморфолон не удалось. Р-ция N-замещ. этаноламинов с $ClCH_2COOC_2H_5$ приводит только к N-замещ. 2-морфолонам. Для получения N-бензил-3-гомоморфолонов RC_6H_4 (или $R_2C_6H_3$)CH_2-$N(CH_2)_3$—OCH_2CO (IV) из соответствующих бензилхлоридов и 3-аминопропанола (V) или гидрированием продукта конденсации V с замещ. бензальдегидами получены N-бензил-3-оксипропиламины RC_6H_4 (или R_2-C_6H_3)$CH_2NHCH_2CH_2CH_2OH$ (VI), которые после превращения в N-бензил-N-(3-оксипропил)-хлорацетамиды (VII) замыкались в IV с выходом (20—30%) значительно меньшим, чем при получении III. Найдено, что III (R = 4-C_2H_5O) может быть получен с 80%-ным выходом в одну стадию при обработке I (R = 4-C_2H_5O) в 50%-ном спирте одновременно избытком $ClCH_2COCl$ и р-ром NaOH. Возможно, что механизм этой р-ции включает N-ацилирование, O,N-диацилирование, O и N-деацилирование, O→N миграцию ацила и циклизацию N-ацильного производного. Этот метод с равным успехом был применен к I (R_2 = 2,4-дихлор). II и IV (R_2 = 2,4 и 3,4-дихлор) при испытании на амебацидальную активность показали значительно меньшую активность, чем дихлорацетамиды, полученные ранее (см. РЖХим, 1955, 31591). III (R_2 = 2,4-дихлор и R = 4-C_2H_5O) показали интересную аналгезич., антипиретич. и антиинфламматорную активности. 14 *г* $ClCH_2COCl$ прибавляют (1 час. 0°) к смеси 24 *г* N-(3,4-дихлорбензил)-2-оксипропиламина и 5 *г* NaOH в 200 *мл* воды и 100 *мл* $C_2H_4Cl_2$, размешивают 2 часа при ~20° и выделяют N-(3,4-дихлорбензил)-N-(2-оксипропил)-хлорацетамид (VIII), выход 60%, т. пл. 84—86° (из бзл.-петр. эф.) (IX — смесь). Аналогично получены N-(2,4-дихлорбензил)-N-(2-оксипропил)-хлорацетамид, выход 75%, т. пл. 82—84°, и N-(2,4-дихлорбензил)-N-(3-оксипропил)-хлорацетамид, выход 75%, т. пл. 84—86° (из бзл.). Таким же образом приготовлены следующие II (перечисляются R или R_2, выход в %, т. пл. в °С, р-ритель): H, 48, 82—84, $C_2H_4Cl_2$; 4-хлор, 71, 75—76, IX; 2-хлор, 59, 89—91, IX; 2,4-дихлор, 78, 101—102, $C_2H_4Cl_2$; 3,4-дихлор, 22, 85—86, IX; 2,6-дихлор, 88, 133—135, IX; 3,4-CH_2O_2, 72, 93—95, бзл.; 4-этокси, 84, 66—67, IX; 4-нитро, 36, 117—119, бзл.; 4-*изо*-C_3H_7,

82, 85—86, **IX**. Смесь 11 *г* **VIII** и 2 *г* KOH (порошок) в 100 *мл* абс. спирта размешивают (5 час., ~20°), отфильтровывают KCl и фильтрат упаривают в вакууме, получают N-(3,4-дихлорбензил)-6-метил-3-морфолон, выход 62%, т. пл. 78—80° (из **IX**). Аналогично получены N-(2,4-дихлорбензил)-6-метил-3-морфолон, выход 41%, т. пл. 68—70°, а также следующие **III** (перечисление прежнее): H, 56, т. кип. 125—126°/0,07 *мм*, —; 4-хлор, 77, 45—46, гексан; 2-хлор, 27, т. кип. 140—142/0,4 *мм*, —; 2,4-дихлор, 88, 95—96, *изо*-C_3H_7OH (**X**); 3,4-дихлор, 38, 69—70, **X**; 2,6-дихлор, 53, 109—110, **X**; 3,4-CH_2O_2, 62, 88—90, **X**; 4-этокси, 40, 67—69, **IX**; 4-нитро, 80, 137—139, **X**; 4-*изо*-C_3H_7, 26, т. кип. 156—157/0,8 *мм*, —; 4-бутокси, 33,55—57, **X**. 9 *г* **III** (R=4-нитро) в 500 *мл* абс. спирта гидрируют над Pd/C (20°, ~3 ат., 5 час.) и получают **III** (R=4-амино), выход 89%, т. пл. 111—112° (из бзл. и **X**). Р-р 42 *г* хлоргидрата **I** (R=4-этокси) в кипящем $C_2H_4Cl_2$ обрабатывают 21 *г* $ClCH_2COCl$, кипятят 30 мин., охлаждают и получают хлоргидрат N-хлорацетоксиэтил-4-этоксибензиламина, выход 85%, т. пл. 168—170°. В маточном р-ре находится O,N-*бис*-(хлорацетил)-4-этоксибензилэтаноламин, который при обработке KOH в 50%-ном спирте дает **III** (R=4-этокси), выход 80%. К р-ру 195 *г* **I** (R=4-этокси) в 2 *л* 50%-ного спирта прибавляют 100 *мл* 35%-ного NaOH и затем добавляют одновременно (15—20°, 1 час) 350 *мл* р-ра щелочи и 290 *г* $ClCH_2COCl$, размешивают 30 мин., подкисляют, упаривают в вакууме до 2 *л*, разбавляют 2 *л* воды и получают **III** (R=4-этокси), выход 81%, т. пл. 70—72,5° (из **X**). Аналогично получают **III** (R_2=2,4-дихлор), выход 80%, т. пл. 94—96° (из **X**). Тот же выход получают через O,N-*бис*-(хлорацетил)-производное. **VI** синтезируют 2 методами: а) 1 моль соответствующего хлорбензилхлорида прибавляют 45 мин. к 3 молям **V**, размешивают 2 часа, обрабатывают 35%-ным NaOH и экстрагируют $C_2H_4Cl_2$; б) эквимолекулярные кол-ва **V** и замещ. C_6H_5CHO нагревают в вакууме (100°, 1 час), продукт растворяют в спирте и гидрируют над Pd/C. Получены **VI** (перечисляются R или R_2, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, n_D^{25}): H, 57, 110—115/0,7, 1,5370; 4-*изо*-C_3H_7, 58, 135—138/0,65, 1,5230; 4-метокси, 51, 135—145/0,8, 1,5390; 4-этокси, 46, 145/0,75, т. пл. 43—47° (из гексана), —; 3,4-CH_2O_2, 59, 147—151/0,75, 1,5500; 2-хлор, 52, 130—135/0,8, 1,5445; 4-хлор, 52, 127—132/0,8, 1,5429. **IV** получены аналогично **III**; обычно неочищ. **VII** в абс. спирте обрабатывают порошком KOH (перечисляются R или R^2, выход в %, т. пл. в °С, р-ритель): H, 17, 66,9—70,4, эф.-петр. эф; 4-метокси, 15, 85,8—88,1, эф.-петр. эф.; 3,4-CH_2O_2, 22, 80,0—82,2, **X**; 4-хлор, 16, 83,4—85,8, эф.; 2,4-дихлор, 30, 90,1—91,8, **IX**; 3,4-дихлор, 20, 80,6—82,8, эфир. Б. Д.

32534. Взаимодействие метиленовых оснований ряда тиазола с галоидопроизводными. Бабичев Ф. С., Таран П. Н., Наук. зап. Київськ. ун-ту, 1955, **14**, № 4, 125—130

При р-ции 3-метил-4,5-дифенил-2-этилидентиазолина (I) с галоидопроизводными получены четвертичные соли (II). 3-метил-4,5-дифенил-2-бензилидентиазолин (**III**) не реагирует с CH_3J, с C_6H_5COCl дает смесь хлорметилатов 2-бензил-4,5-дифенилтиазола (**IV**) и 3-метил-4,5-дифенил-2-(фенилбензоил)-метилентиазолина (**V**). Определение мол. веса показало, что **I** и **III** являются мономерами. Тем самым подтверждено предположение (Бабичев Ф. С., Волохина Н. А., Укр. хим. журнал, 1951, **17**, 761), что различие в отношении к галоидопроизводным между этилиденовыми и метиленовыми основаниями ряда тиазола связано с мономерным состоянием первых и димерным — вторых. 2,2 *г* $CH_3CH_2CSNH_2$, 6 *г* дезилхлорида, 15 *мл* спирта и 1 каплю пиперидина кипятят 7 час., спирт отгоняют, к остатку прибавляют 15 *мл* воды и 4 *мл* конц. HCl. Выделившееся масло извлекают эфиром, а из кислого р-ра осаждают 2-этил-4,5-дифенилтиазол (**VI**), выход 30%, т. пл. 62,5° (из 50%-ного сп.), иодметилат, т. пл. 167—168° (из воды). Встряхивают смесь 1 *г* иодметилата **VI**, 1 *г* KOH, 5 *мл* воды и 40 *мл* эфира и из эфирного слоя выделяют 73% **I**, не имеет резкой т-ры плавления. Аналогично **VI** из $C_6H_5CSNH_2$ и дезилхлорида получают 2-бензил-4,5-дифенилтиазол, выход 38%, т. пл. 99,5° (из сп.); иодметилат, т. пл. 174°. К р-ру 0,5 *г* этого иодметилата в 20 *мл* спирта прибавляют до щел. р-ции 10%-ный NaOH, выход **III** 97%, т. разл. 184°. 0,75 *г* иодметилата 2-этил-6-нитробензтиазола, 0,3 *г* KOH, 20 *мл* ацетона и 5 *мл* воды взбалтывают 15 мин., к охлажд. ацетоновому слою прибавляют 9 *мл* воды и выделяют 3-метил-6-нитро-2-этилендебензтиазолин, выход 87%, т. разл. 147°, с CH_3J не реагирует. 0,2 *г* **I** и 0,18 *г* CH_3J слегка нагревают 5 мин., выход **II** (R=CH_3, X=J) 96%, т. пл. 175—178° (из воды). 0,2 *г* **I**, 0,12 *г* $(C_2H_5)_2SO_4$ и 0,5 *мл* C_6H_6 нагревают в трубке 12 мин. при 100°, добавляют $NaClO_4$, получают 0,1 *г* **II** (R=C_2H_5, X=ClO_4), т. разл. 168—169° (из 50%-ного сп.). К 0,4 *г* **I** прибавляют 0,24 *г* CH_2=$CHCH_2J$ в 10 *мл* эфира, выпавшее масло растворяют в 10 *мл* 50%-ного спирта, добавляют $NaClO_4$ и получают 0,21 *г* **II** (R=аллил, X=ClO_4), т. пл. 150—151° (из 30%-ного сп.). Аналогично из **I** и $JCH_2COOC_2H_5$ получают **II** (R=$CH_2COOC_2H_5$, X=J), т. разл. 156—157°; из 0,4 *г* **I** и 0,28 *г* $C_6H_5COCH_2Br$ получают 0,3 *г* **II** (R=$C_6H_5COCH_2$, X=ClO_4), т. пл. 175—176° (из лед. CH_3COOH). 0,2 *г* **III**, 0,08 *г* C_6H_5COCl и 15 *мл* C_6H_6 нагревают 30 мин., по охлаждении отделяют **III** и из бензольного маточного р-ра выделяют 0,1 *г* **V**, т. разл. 219° (из сп.). Ф. Б.

32535. Исследования в ряду тиазолов. I. Барьяна, Сачдев, Наранг (Studies in thiazoles. Part I. Bariana D. S., Sachdey H. S., Narang K. S.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 7, 427—430 (англ.)

Улучшен метод получения 2-окситиазолов (**I**) из ω-тиоцианкетонов (**II**) при нагревании их с к-тами (Arapides, Annalen, 1888, **249**, 15; Ganpathi и др., Proc. Ind. Acad. Sci., 1946, **22**, 374). Развитием описанного ранее (Tcherniac, J. Chem. Soc., 1919, **115**, 1072; см. также ссылку выше) метода синтеза 2-хлортиазолов (**III**) из α-тиоцианкетонов и сухого HCl авторы получили **III** с почти колич. выходами. При насыщении эфирного р-ра ω-тиоцианацетофенона (**IIа**) сухим HBr получен, вероятно, бромгидрат 2-бром-4-фенилтиазола, т. пл. 217° (разл.), который, однако, при действии р-ра $NaHCO_3$ переходит в 2-окси-4-фенилтиазол. При прибавлении к спирт. р-ру соответствующего галоидкетона при 50—60° небольшого избытка горячего водн. р-ра KCNS (нагревание 10 мин.), через 2-3 часа (~20°) добавлением воды получают **II**, который кристаллизуют из разб. спирта. Получены *п*-хлор-(**IIб**), *п*-бром-(**IIв**), *п*-метил-(**IIг**), *п*-метокси-ω-тиоцианацетофенон (**IIд**) с выходами 93, 87, 86, 92% соответственно, а также ω-тиоцианбензоин (**IIе**), выход 32%, и ω-тиоцианацетопирокатехин (**IIж**), выход 80%, т. пл. 172—173° (получен в присутствии 1 моля NaJ). К р-ру 2 *г* **II** в миним. кол-ве горячей лед. CH_3COOH прибавляют 1 *мл* воды, 0,25 *мл* конц. H_2SO_4, нагревают (~100°, 1 час) и выливают в 25 *мл* воды получены следующие **I** (перечисляются исходный **II**, кол-во CH_3COOH в *мл*, заместитель в положении 4 у **I**, выход в %, т. пл. в °С (из сп.)); **IIб**, 8, *п*-хлорфенил, 97,5, 220—222; **IIв**, 8, *п*-бромфенил, 90,5, 240; **IIг**, 8, *п*-толил, 90, 210—215; **IIд**, 10, *п*-анизил, 82,5, 195; **IIж**, 7, 3,4-диоксифенил (получен также в 150 *мл* воды + +4 *мл* HCl (к-ты), 2 часа, с последующим упариванием, выход 1,9 *г*) 74, 210; **IIе**, 6, 4, 5-дифенил, 82,5, 249—250. Суспензию или р-р **II** в эфире насыщают сухим HCl (10—15°, 1,5—2 часа) и отфильтровывают **III** или их

неустойчивые хлоргидраты, которые действием воды или слабой щелочи превращают в **III** (перечисляются исходный **II**, вес **II** в *г*, кол-во эфира в *мл*, заместитель в положении 4 у **III**, выход в %, т. пл. в °C): **IIa**, 10,200, фенил, 81,7, 50—51; **IIб**, 5,100, *n*-хлорфенил, 86,8, 99—100; **IIв**, 8,5, 100, *n*-бромфенил, 82, 110; **IIг**, 8, 150, *n*-толил, 85,7, 82; **IIд**, 5,300, *n*-метоксифенил, 60, 96—97. Б. Д.

32536. О побочном продукте при синтезе тиазолцианинов. II. Новый способ получения оранжево-желтого красителя. Т а к и (Über die Nebenprodukte bei der Synthese von Thiazolocyaninen. (II). Die neue Darstellung des Orangegelbfarbstoffes. T a k i K o), J. Scient. Res. Inst., 1955, 49, June, 185—189 (нем.)

Повторным анализом описанного ранее оранжево-желтого красителя (моноацетилтиазолцианина) (**I**), определением кол-ва CH_3COOH, образующегося при окислении **I** (2,6 моля) и тиазолотриметинцианинового красителя (**II**) (1,6 моля), показано, что **I** является моноацетильным производным **II**. При ацетилировании **II**, наряду с **I**, выделено также диацетильное производное **I** (диацетилтиазолоцианин), т. пл. 227—229° (из эф.), гидролизующееся HCl в **II**, строение которого точно не установлено. 2 *г* **II** и 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 30 мин., отгоняют р-ритель, остаток растворяют в воде, упаривают досуха и получают **I**, выход 0,6 *г*, т. пл. 210—211°, (разл., из $CH_3COOC_2H_5$ — CH_3OH). См. Taki K. J. Sci. Res. Inst., 1951, 45, 95. Д. В.

32537. Хризеан и изохризеан. А д а м с, С л а к (Chrysean and isochrysean. A d a m s A., S l a c k R.), Chemistry and Industry, 1955, № 41, 1297 (англ.)

Синтезированы описанные ранее 5-аминотиазолтиоамид-2 (хризеан), т. пл. 215—216° (разл.), ацетильное производное, т. пл. 250° (разл.), и 5-аминотиазолтиамид-4 (изохризеан) (**I**), т. пл. 155°, ацетильное производное, т. пл. 208—210°, превращенный действием $(CH_3COO)_2Pb$ или щел. р-ром $Pb(NO_3)_2$ в ацетамидотиазолнитрил, окисленный щел. р-ром H_2O_2 в известный 5-ацетамидотиазолкарбоксиамид-4, чем подтверждено строение **I**. Д. В.

32538. Азокрасители, производные солей 2-метилбензтиазолия. II. Получение моноазосоединений. В а л ь, Л е - Б р и (Colorants azoiques dérivés des sels de méthyl-2 benzothiazolium. II. Préparation des monoazoiques. W a h l H e n r i, L e B r i s M a r i e - T h é r è s e), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 10, 1277—1281 (франц.)

Продолжено исследование азосоединений — производных 2-метилбензтиазолия. Синтезирован метосульфат 2-метилбензтиазолия (**I**), конденсированный с *n*-нитрозодиметиланилином (**II**) в метосульфат 2-(*n*-диметиланилино)-метиленбензтиазолия (**III**); конденсацией **I** с диазоамино-(**IV**), или 4,4′-дихлордиазоамино-(**V**)-бензолом или с Na-солью нитрозамина (**VI**) получены метосульфаты 2-фенил-(**VIIa**), 2-*n*-хлорфенил-(**VIIб**) и 2-*n*-нитрофенил-(**VIIв**) азометиленбензтиазолина. Хлоргидраты этих же соединений получены при р-ции **III** с фенилгидразином (**VIII**), *n*-хлор- или *n*-нитрофенилгидразином в присутствии HCl. **I** синтезирован р-цией *o*-хлорнитробензола (**IX**) с Na_2S и окислением полученного *o*-аминотиофенола в o,o[1]-диаминодифенилдисульфид (**X**), циклизованный нагреванием с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COOH в 2-метилбензтиазол (**Ia**), превращенный в **I**. В нагретый р-р 9,5 моля Na_2S и 160 *г* S в 4,6 *л* воды постепенно добавляют 5 молей **IX**, кипятят, приливают р-р H_2O_2 и отделяют **X**, выход 75%. К кипящей смеси 300 *г* **X**, 300 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 200 *мл* CH_3COOH постепенно добавляют 150 *г* Zn-пыли, кипятят 3 часа, подщелачивают р-ром NaOH, перегоняют с паром и извлекают **I** $CHCl_3$, выход 67%, т. кип. 115°/15 *мм*. К р-ру 1 моля **I** в 250 *мл* C_6H_6 добавляют 126 *г* $(CH_3)_2SO_4$ и получают **Ia**, т. пл. 138—139° (из сп.). Р-р 0,1 моля **I**, 0,1 моля **II** и 10 капель пиперидина в 300 *мл* спирта кипятят 3 часа и получают **III**, выход 40%, т. пл. 235°. Р-р 0,01 моля **III** и 0,01 моля **VIII** в 100 *мл* 5 н. р-ра HCl размешивают 4 часа при 20°, 2 часа при 100° и получают хлоргидрат **VIIa**, выход 100%, т. пл. 220° (из сп.), основание, т. пл. 99,5° (из гексана); нитрат, т. пл. 263°. Аналогично получают хлоргидрат **VIIб**, т. пл. 215—216° (из воды); основание, т. пл. 153,5° (из пиридина), и хлоргидрат **VIIв**, т. пл. 231° (моногидрат, из воды), 245° (безводн.; из CH_3COOH), основание, т. пл. 232° (из пиридина); нитрат, т. пл. 241—242° (из воды); перхлорат, т. пл. 311,5°. Р-р 0,1 моля **I** и 0,1 моля **IV** в 100 *мл* спирта нагревают 10—15 мин. при 100° и получают метосульфат **VIIa**, выход 20%, т. пл. 247° (из сп.). Аналогично из **I** и **V** получают метосульфат **VIIб**, т. пл. 276° (из сп.). Р-р 4 *г* **VI** и 5,5 *г* **I** в 100 *мл* воды оставляют на 3 дня в холодильнике и получают метосульфат **VIIв**, выход 6,75 *г*, т. пл. 244° (из CH_3COOH). См. РЖХим, 1953, 370; 1954, 49724; 1955, 23769. Д. В.

32539. Азокрасители, производные солей 2-метилбензтиазолия. III. Получение бисазосоединений в две стадии. В а л ь, Л е - Б р и (Colorants azoiques dérivés de sels qe méthyl-2-benzothiazolium. III. Préparation des disazoiques en deux phases. W a h l H e n r i, L e B r i s M a r i e - T h è r è s e), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 10, 1281—1282 (франц.)

Сочетанием в пиридине при 0° эквимолярных кол-в описанных ранее моноазосоединений (**I**) (сообщение II, см. пред. реф.) с различными солями арилдиазония (**II**) синтезированы диазосоединения. Так, из 2-фенил-(**Ia**), 2-*n*-нитрофенил-(**Iб**) и 2-*n*-хлорфенил-(**Iв**)-азометилен-1-метилбензтиазолинов и соответственно $C_6H_5N_2Cl$ (**IIIa**), *n*-$NO_2C_6H_4N_2Cl$ (**IIIб**) и *n*-Cl $C_6H_4N_2Cl$ (**IIIв**) получены 2-(дифенилазо)-, т. пл. 183° (из сп.) (хлоргидрат, т. пл. 135°); 2-(*ди-n*-нитрофенилазо)-, т. пл. 287°, (из пиридина) и 2-(ди-*n*-хлорфенилазо)-(метилен-1-метилбензтиазолины), хлоргидрат, т. пл. 257° (из водн. пиридина). Сочетают 0,1 моля **Ia** (или **Iб**) в 200 *мл* пиридина при —5 —10° с 0,1 моля **IIIб** (или **IIIa**) в р-ре CH_3COONa, оставляют на холоду на 48 час. и получают 2-[(фенилазо)-(*n*-нитрофенилазо)]-2-метилен-1-метилбензтиазолин, т. пл. 233,5° (из водн. пиридина). Аналогично из **Ia** и **IIIв** или **Iв** и **IIIa** получен 2-[(фенилазо-)(*n*-хлорфенилазо)]-метилен-1-метилбензтиазолин, т. пл. 225° (из водн. пиридина); сульфат, т. пл. 208, 5° (из сп.). Д. В.

32540. Получение некоторых гетероциклических серусодержащих соединений как возможных противоглистных средств. М а к к и с, М и с р а (The preparation of some heterocyclic sulphur compounds as possible anthelmtics. M a c k i e A l e x a n d e r, M i s r a A n a n d L.), J. Chem. Soc., 1955, March, 1030—1031 (англ.)

При обработке 10-хлорацетилфенотиазина (**I**) тиомочевиной (**II**) выделены фенотиазин (**III**) и хлоргидрат 2-амино-4-окситиазола (**IV**). Если наоборот, прибавляют **I** к **II**, то кроме **III** и **IV**, получают небольшие кол-ва 10-ацетилфенотиазина (**V**). При взаимодействии 2-бром-6-хлорбензтиазола (**VI**) с **II** в спирте получен с хорошим выходом 6-хлор-2-меркаптобензтиазол (**VII**). Последняя р-ция может явиться общим методом приготовления 6-замещ. 2-меркаптобензтиазолов. Реагируя в водн. среде, **VI** и **II** дают ди-(6-хлор-2-бензтиазолил)-сульфид (**VIII**) с небольшим выходом. При конденсации хлоргидрата 2-амино-4-хлорметилтиазола (**IX**) с тиосемикарбазидом (**X**) синтезирован дихлоргидрат — S-(2-амино-4-тиазолилметил)-тиосемикарбазид (**XI**), 11,5 *г* **I** прибавляют к кипящему р-ру 3 *г* **II** в 40 *мл* спирта и кипятят 3 часа. Осадок (12,5 *г*) промывают ацетоном от

образовавшегося III, получают 4 *г* IV, т. пл. 206—208° (разл., из CH_3OH). При изменении порядка загрузки образуется V, т. пл. 198—199°. При прибавлении пиридина к горячему насыщ. водн. р-ру IV его переводят в свободное основание, т. пл. 242—244° (разл.; из воды). Из 2-амино-6-хлорбензтиазола (ср. РЖХим, 1955, 34526) получают VI, выход 16,5 *г* (из 20 *г*), т. пл. 97—98° (из сп.). При кипячении 2,5 *г* VI в насыщ. спирт. р-ре с 0,75 *г* II (4 часа) получают 1,5 *г* VII, т. пл. 250—252° (из водн. сп.). 2,5 *г* VI кипятят 4 часа с водн. р-ром II (0,75 *г* в 15 *мл*), получают желтый осадок, который взбалтывают с 150 *мл* 10%-ного р-ра NaOH и получают в остатке 0,3 *г* VIII, т. пл. 174—176° (из C_6H_5Cl-петр. эф.). 5 *г* IX конденсируют с 30 *мл* 70—80%-ного спирт. р-ра 2,5 *г* X, при кипении (2 часа) выделяют 4,5 *г* XI, т. пл. 211—212° (разл., из водн. CH_3OH); основание, т. пл. 173—174° (разл., из воды). Горячий спирт. р-р *п*-диметиламинобензальдегида (0,3 *г* в 5 *мл*) прибавляют к горячему водно-спирт. р-ру XI (0,35 *г* в 20 *мл*) и 0,35 *г* CH_3COONa и кипятят 2 часа. При охлаждении выделяют 0,25 *г* S-(2-амино-4-тиазолилметил)-тиосемикарбазон *п*-диметиламинобензальдегида, т. пл. 207—208° (разл.; из абс. сп.). Е. Д.

32541. Стереоизомерные виниллитиевые соединения. III. Реакция с альдегидами, кетонами и иодистым метилом. Кертин, Джонсон, Стейнер (Stereoisomeric vinyllithium compounds. III. Reactions with aldehydes, ketones and methyl iodide. Curtin David Y., Johnson Harry W., Jr, Steiner Edwin G.) J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 17, 4566—4570 (англ.)

Исследована реакционная способность и стереохимия р-ций винилитиевых соединений. Показано, что трифенилвиниллитий (I) (из 1,2,2-трифенил-1-бромэтилена и 50%-ного избытка C_4H_9Li (II) в эф.) взаимодействует (—50 до 2°) с CH_2O, $(C_6H_5)_2CO$ (III), C_6H_5CHO, C_6H_5COCl, $C_6H_5COOC_2H_5$ и CH_3J, образуя соответственно RCH_2OH (IV), выход 77%, т. пл. 133,5—134° (Koelsch C. F., J. Amer. Chem. Soc., 1932, **54**, 2045; т. пл. 126—128°); $RCOH(C_6H_5)_2$, 61%; $RCHOHC_6H_5$, 65% (выделен в виде 1,2,3-трифенилиндена (V)), $RCOC_6H_5$, 52%; $RCOC_6H_5$, 71%; и RCH_3, 40% [$R=(C_6H_5)C=CC_6H_5$]. Найдено, что ионы $C_6H_5N_2^+$ и $(C_6H_5)_2J^+$ не арилируют I. Из *транс*- и *цис*-1-бром-2-(*п*-хлорфенил)-1,2-дифенилэтиленов (*транс*-VI, *цис*-VI), т. пл. 114—115° и 157—158,5° соответственно, по методике Кертина (J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 2716) действием II приготовлены *транс*- и *цис*-1-литий-2-(*п*-хлорфенил)-1,2-дифенилэтилены (*транс*-VII, *цис*-VII). Конфигурации *транс*- и *цис*-VI подтверждены исследованием дипольных моментов. Синтез стереоизомерных VII осуществлен при —35, 0 и при 25°. Изучением ИК-спектров полученных продуктов показано, что при —35° из *цис*-VI образуется только *цис*-VII, а из *транс*-VI — только *транс*-VII. При 0 и при 25° из чистых *транс*- и *цис*-VI образуются смеси стереоизомерных VII и, вероятно, 1-(*п*-хлорфенил)-1,2-дифенилгексен-1 (VIII). Авторы делают вывод, что при 0° и выше *транс*- и *цис*-VII превращаются друг в друга. Взаимодействием *транс*-VII и *цис*-VII с CH_2O получены соответственно *транс*- и *цис*-3-(*п*-хлорфенил)-2,3-дифенилаллиловые спирты (*транс*-IX, *цис*-IX). Конфигурации стереоизомерных IX доказаны тем, что установлена их идентичность со спиртами, полученными восстановлением метиловых эфиров заведомых *транс*- и *цис*-β-(*п*-хлорфенил)-α,β-дифенилакриловых к-т (*транс*-X, *цис*-X). Найдено, что взаимодействие *транс*- и *цис*-VII с CH_3J приводит соответственно к *транс*- и *цис*-1-(*п*-хлорфенил)-1,2-дифенилпропену-1 (*транс*-XI, *цис*-XI). Конфигурации *транс*- и *цис*-XI доказаны тем, что эти в-ва получены восстановлением *транс*- и *цис*-IX. Доказано, что р-ции стереоизомерных VII с CH_2O и CH_3J дают в каждом случае только один продукт, т. е. стереоспецифичны, и идут без обращения конфигурации. 0,0035 моля IV кипячением (3 мин.) в 5 *мл* CH_3COOH с 5 каплями H_2SO_4 превращены в 2,3-дифенилинден, выход 75%, т. пл. 110,5—111° (из CH_3COOH). В тех же условиях из *транс*- и *цис*-IX получены смеси изомерных инденов одинакового состава. Изомеры разделены фракционированной кристаллизацией из гексана и CH_3OH и с помощью ИК-спектров показано, что они являются 2,3-дифенил-6-хлоринденом (XII), т. пл. 155,5—156,5° (из CH_3OH-гексана), и 3-(*п*-хлорфенил)-2-фенилинденом (XIII), т. пл. 157,5—158,5° (из гексана). Структуры установлены по числу максимумов области 700 *см*$^{-1}$, соответствующих однозамещенным C_6H_5-группам. Колич. соотношение XII : XIII в смесях 1 : 6 (в общей части статьи неправильно указано обратное соотношение). Найдено, что взаимодействие *транс*- и *цис*-VII с III приводит соответственно к *транс*- и *цис*-3-(*п*-хлорфенил)-1,1,2,3-тетрафенилпропенолу-1 (*транс*-XIV, *цис*-XIV). Структура XIV подтверждена наличием в ИК-спектрах максимума при 3600 *см*$^{-1}$, конфигурации приписаны, исходя из предположения, что р-ция с III (как и с CH_2O и CH_3J) идет без обращения конфигурации. Получить из стереоизомерных XIV индены не удалось. *Транс*- и *цис*-IX окислены MnO_2 до *транс*- и *цис*-β-(*п*-хлорфенил)-α,β-дифенилакролеинов (*транс*-XV, *цис*-XV). Найдено, что при окислении *цис*-XV Ag_2O не образуется *цис*-β-(*п*-хлорфенил)-α,β-дифенилакриловая к-та (*цис*-XVI), но возвращается исходный *цис*-XV, который при перекристаллизации из ацетона дает за счет альдольной конденсации с ним *цис*-6-(*п*-хлорфенил)-5,6-дифенилгексен-5-ол-4-он-2, выход 7%, т. пл. 146,5—148° (из 60%-ного сп.). Окисление *цис*-XV $KMnO_4$ в ацетоне приводит к C_6H_5COOH, выход 5%, *п*-хлорбензофенону, 6% и 70% *цис*-XV. Окислением *транс*-XV с помощью $(C_6H_5COO)_2$ получен после добавления CH_3OH *транс*-X, 2,3-дифенил-5-хлоринденон (XVII) и смесь *цис*- и *транс*-XV. Авторы считают, что XVII мог образоваться циклизацией хлорангидрида *транс*-X или ацильного радикала. Вероятность циклизации хлорангидрида подтверждена тем, что из α,β,β-трифенилакриловой к-ты действием $SOCl_2$ (1 час, 15—20°) или $(COCl)_2$ хлорангидрид получить не удалось, так как сразу образуется 2,3-дифенилинденон, выход 59%, т. пл. 149—150°. Для получения *транс*- или *цис*-VII к 0,0027 моля *транс*- или *цис*-VI в 50 *мл* эфира прибавляют 0,003 моля II в 3—5 *мл* эфира (— 35; 0 или 25°; 30 мин.; разл. CH_3OH). При —35° из *транс*-VI получают *транс*-1-(*п*-хлорфенил)-1,2-дифенилэтилен (*транс*-XVIII), выход 85%, т. пл. 89—90°; из *цис*-VI получают (*цис*-XVIII), выход 71%, т. пл. 62—63°. При 0° из *транс*-VI получают *транс*-XVIII, выход 80%, с примесью *цис*-XVIII (ИК-спектр); из *цис*-VI — смесь *цис*- и *транс*-XVIII (ИК-спектр). При 25° из *цис*- и *транс*-VI получают, судя по ИК-спектрам, смеси *цис*- и *транс*-XVIII с примесью VIII. В р-р *цис*-VII (из 0,03 моля *цис*-VI и 0,045 моля II в 30 *мл* эф., — 50°) пропускают CH_2O при — 40°, разлагают твердой CO_2 и получают *цис*-IX, выход 69%, т. пл. 130,5—131° (из водн. сп.). Тем же способом из *транс*-VII и CH_2O получают *транс*-IX, выход 73%, т. пл. 107—108° (из водн. сп.). Из 0,0016 *моля цис*-XVI, суспендированной в 100 *мл* эфира, и избытка CH_2N_2 (0°, 30 мин.) синтезируют *цис*-X, выход 83%, т. пл. 153,5—154° (из CH_3OH). Тем же путем из *транс*-XVI синтезируют *транс*-X, выход 81%, т. пл. 115—116°. К 0,00034 моля *цис*-X в 50 *мл* эфира прибавляют 0,00037 моля $LiAlH_4$ (кипячением 2,25 часа) и получают *цис*-IX, выход 80%. *Транс*-X восстанавливают до *транс*-IX, выход 77%. К *цис*-VII (из 0,03 моля *цис*-VI) в 50 *мл* эфира прибавляют 0,3 моля CH_3J в 40 *мл* эфира (1,5 часа от — 50 до — 10°, разл. CH_3OH) и получают *цис*-XI, выход 46%, т. пл. 148—149,5° (из

CH_3OH). С помощью *транс*-**VII** синтезируют транс-**XI**, выход 59%, т. пл. 109,5—110,5° (из CH_3OH). Из *транс*- и *цис*-**IX** действием избытка *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в пиридине (15—20°, 18 час.) приготовляют соответствующие эфиры *n*-толуолсульфокислоты: (*транс*-**XIX**), выход 95,6%, т. пл. 213—215° (из $CHCl_3$-гексана) и (*цис*-**XIX**), выход 92,7%, т. пл. 225,5—226,5°. 0,00052 моля *цис*-**XIX** кипятят 2 часа с 0,0047 моля C_6H_5SLi в 10 *мл* ацетона и получают тиоэфир, т. пл. 103—105° (после хроматографирования на Al_2O_3), который восстанавливают (2 *г* скелетного Ni, дезактивированного кипячением с ацетоном, 30 *мл* ацетона, кипячение 2 часа) и выделяют *цис*-**XI**, выход 50%. Так же из *транс*-**XIX** получают *транс*-**XI**, выход 50%. К *транс*-**VII** (из 0,05 моля, *транс*-**VI**) в 58 *мл* эфира прибавляют (15 мин., —30°) 0,06 моля **III** в 50 *мл* эфира (10 мин., —20°; 25 мин, 0°, разл. сп.) и получают *транс*-**XIV**, выход 93%, т. пл. 140,5—142° (из CH_3OH). Из *цис*-**VII** тем же путем синтезируют *цис*-**XIV**, выход 84%, т. пл. 143,5—144° (из CH_3OH). 0,016 моля *цис*- или *транс*-**IX** в 500 *мл* ацетона окисляют 0,575 моля MnO_2 (15—20°, 8 час.) до *цис*-**XII**, выход 93%, т. пл. 175—175,5° (из изопропилового сп.), или *транс*-**XV**, выход 97%, т. пл. 168—168,5° (из гексана-сп.- ацетона). 0,1 *г* *транс*-**XV** кипятят 12 час. с 0,2 *г* $(C_6H_5COO)_2$ в 100 *мл* CCl_4, прибавляют 30 *мл* CH_3OH, кипятят 30 мин. и получают после хроматографирования (Al_2O_3): **XVII**, выход 0,028 *г*, т. пл. 190—192°; *транс*-**X**, выход 0,032 *г*, и 0,025 *г* смеси с т. пл. 145—146°, Н. В.

32542. Строение и свойства двуметаллических соединений азометинов. I. Строение металлических соединений азометинов. Михайлов Б. М., Курдюмова К. Н., Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 9, 1734—1737

Вопреки данным Шленка (Liebigs Ann. Chem., 1928, **463**, 1) $(C_6H_5)_2C = NC_6H_6 \cdot 2Na$ при получении в эфирной среде содержит одну молекулу кристаллизационного эфира. Двулитиевое производное бензофенонанила, двунатриевые и двулитиевые производные *о*- и *n*-толилимидов бензофенона, как следует из результатов анализа, содержат 1—2 молекулы эфира и имеют комплексное строение: $[(C_6H_5)_2C(M)NC_6H_5]^-[M \leftarrow O(C_2H_5)_2]^+$ или $[(C_6H_5)_2C - N(M)C_6H_5]^-[M \leftarrow O(C_2H_5)_2]^+$, где M — металл. При разведении 0,1 *M* р-ров их электропроводность близка электропроводности $(C_6H_5)_3CNa$. Эти данные, по мнению авторов, подтверждают, что один атом металла в комплексах находится в ионном состоянии, а другой связан ковалентно. 0,01 моля анила, 20—30 *мл* абс. эфира и 0,03 *г-атома* металла в N_2 запаивают в ампулу; после встряхивания (50—60 час.) выпадают мелкокристаллич. окрашенные комплексы. В. С.

32543. Реакции органических производных элементов, способных к расширению валентной оболочки. Часть II. Ненасыщенные четвертичные фосфониевые соли. Ротстейн, Савилл, Хорн (The reactions of organic derivatives of elements capable of valency-shell expansion. Part II. Unsaturated quaternary phosphonium salts. Rothstein Eugene, Saville Rowland W., Horn Peter E.), J. Chem. Soc., 1953, Dec., 3994—4004 (англ.)

В развитие прежних исследований по ненасыщ. четвертичным аммониевым солям (Ingold, Rothstein, J. Chem. Soc., 1929, 8; 1931, 1666; Rothstein, там же, 1940, 1560) исследованы гексаалкилпропенилен-1,3-дифосфониевые соли $^+PR_3CH = CHCH_2PR'^+_3(X^-)_2$ (**I**), где $R = C_2H_5$ или C_3H_7, и триалкилаллилфосфониевые производные $CH_2 = CHCH_2PR_3^+X^-$ (**II**). **I** является более подвижной системой по сравнению с соответствующими аммониевыми производными. Для получения **I** 1,3-дибром-2-оксипропан конденсируют с R_3P (**III**), где $R = C_2H_5$ или C_3H_7, и полученную окситриметиленфосфониевую соль $HOCH(CH_2PR_3^+)_2X_2^-$ (**IV**) дегидратируют действием PCl_5; в качестве промежуточного продукта образуется небольшое кол-во $ClCH(CH_2PR_3^+)_2(Br^-)_2$. Аналогичным образом приготовляются несимметричные дифосфониевые соли: $HalCH_2CH(OH)CH_2PR_3^+X^-$ (**V**) → $^+P(C_2H_5)_3$-$CH_2CH(OH)CH_2P(C_3H_7)_3^+(X^-)_2$ (**VI**) → $^+P(C_2H_5)_3CH = CHCH_2P(C_3H_7^+)_3(X^-)_2$ (**VII**) → $^+P(C_2H_5)_3CH_2CH = CHP(C_3H_7^+)_3(X^-)_2$ (**VIIa**). Разделение изомеров **VII** и **VIIa** и их получение независимым синтезом осуществить не удалось. При действии $ClCH{=}CHCH_2P(C_2H_5)_3^+Cl^-$ на **III** ($R = н$-C_3H_7) и $ClCH = CHCH_2P(C_3H_7)_3^+Cl^-$ на **III** ($R = C_2H_5$) было получено одно и то же соединение (**VII** или **VIIa**). Однако в случае р-ции 1,3-дибромбутена-1 и 1,3-дибромбутена-2 с **III** ($P = C_3H_7$) удается получить оба изомера: $(C_3H_7)_3P^+CH(CH_3)CH = CHP^+(C_3H_7)_3X_2^-$ и $(C_3H_7)_3P^+C(CH_3) = CHCH_2P^+(C_3H_7)_3$-$X_2^-$. Строение **I** доказано восстановлением до $P^+R'_3(CH_2)_3P^+R_3(\text{-}X)_2^-$ (**VIII**), которые получают независимым путем. **I** устойчивы к озонированию, но легко окисляются щел. перманганатом. **II** получают при конденсации CH_2 $CHCH_2Br$ с **III**. Строение **II** ($R = C_3H_7$) доказано восстановлением до галоидного тетрапропилфосфония и озонированием с образованием CH_2O и $Hal_2CHCH_2P^+(C_3H_7)_3X^-$ (**IX**). В отличие от **I**, **II** обнаруживает значительную активность двойной связи: при р-ции с RONa дает $ROCH(CH_3)CH_2P^+(C_3H_7)_3X^-$. При элиминировании HCl от хлористого 2-хлорпропилтрипропилфосфония получают аллилфосфониевую соль. Триалкил-3-бромпропилфосфониевая соль не теряет в тех же условиях HBr, а образует $CH_2[CH_2P^+$-$(C_3H_7)_3]_2X_2^-$. При озонолизе $ClCH = CHCH_2P^+R_3Cl^-$ (**X**) образуется $^-XP^+R_3CH_2COOH$ (**XI**). Описано получение **III** ($R = CH_3$, C_2H_5 или C_3H_7). **III** ($R = C_3H_7$) получали с изменением ранее описанной методики с выходом 56% (Davies и др., J. Chem. Soc., 1929, **33**, 1262). При кипячении 15 *г* 1,3-дибром-2-оксипропана в 25 *мл* спирта (5 час.) с 25 *г* **III** ($R = н$-C_3H_7) получают бромид, из которого действием Ag_2O и NaJ получают **IV** ($R = н$-C_3H_7, $X = J$), т. пл. 277° (из сп.); моностифнат, т. пл. 214° (из 90%-ного сп.); дипикрат, т. пл. 135—136° (из водн. сп.); монохлорплатинат, т. пл. 215° (из водн. сп.). При кипячении (3 часа) спирт. р-ра 1,3-дииод-2-оксипропана с **III** ($R = н$-C_3H_7) получают **V** ($Hal = J$, $X = J$, $R = н$-C_3H_7), т. пл. 132—134° (из сп.); моностифнат, т. пл. 104—105° (из сп.). Из 23 *г* 3-хлор-1-иодпропанола-2 (**XII**) в 40 *мл* спирта при кипячении (4 часа) с 16 *г* **III** ($R = н$-C_3H_7) получают 66% **V** ($Hal = Cl$, $X = J$, $R = н$-C_3H_7), т. пл. 145° (из сп.-эф.); хлорплатинат, т. пл. 129° (сырой); моностифнат, т. пл. 112—113° (из сп.). При кипячении (2 часа) 0,1 моля **III** ($R = C_2H_5$), 30 *мл* спирта и 0,11 моля **XII** получают **V** ($Hal = Cl$, $X = J$, $R = C_2H_5$), т. пл. 141° (из сп.); пикрат, т. пл. 82—84°; моностифнат, т. пл. 142° (из водн. сп.). При кипячении 10 *г* **V** ($Hal = Cl$, $X = J$, $R = C_2H_5$) с **III** ($R = н$-C_3H_7) в спирт. р-ре (6 час.) и обработкой стифнатом Na получают дистифнат **VI**, т. пл. 143—144° (разл., из водн. сп.), и моностифнат, т. пл. 213° (разл., из водн. сп.), идентичен со стифнатом, полученным из **V** ($Hal = Cl$, $X = J$, $R = н$-C_3H_7) и **III** ($R = C_2H_5$); дипикрат, т. пл. 151° (из сп.). 4,4 *г* PCl_5 и 7,5 *г* **VI** ($X = Br$) в 25 *мм* $CHCl_3$ кипятят 1 час, по охлаждении экстрагируют водой, из водн. слоя получают дистифнат **I** ($R = R' = н$-C_3H_7), т. пл. 177° (из этилацетата). Из 4,7 *г* PCl_5, 8,1 *г* **VI** ($X = Br$) и 20 *мл* $CHCl_3$ после подщелачивания водн. слоя, упаривания досуха, сушки и экстрагирования

спиртом получают 6,5 *г* дипикрата **I** (R = R′ = *н*-C_3H_7), т. пл. 156—157° (из сп. и этилацетата). Продукт р-ции 9 *г* **V** (Hal = Cl, X = J, R = C_2H_5) с 5 *г* **III** (R = *н*-C_3H_7) превращают в хлорид, из 4 *г* последнего в 20 *мл* $CHCl_3$ и 3,1 *г* PCl_5 получают дипикрат **VII**, т. пл. 151—152° (из этилацетата). При прибавлении на холоду 30 *г* 1,3-дихлорпропена в 20 *мл* спирта к 40 *г* **III** (R = *н*-C_3H_7) в 150 *мл* спирта, последующем кипячении и добавлении 800 *мл* эфира получают 93% неочищ. **X** (R = *н*-C_3H_7); пикрат, т. пл. 60—61° (из сп.). При кипячении **X** (R = *н*-C_3H_7) 16 час. с 15 *г* **III** (R = *н*-C_3H_7) в 40 *мл* амилового спирта получают пикрат **I** (R = R′ = *н*-C_3H_7). При конденсации **X** (R = *н*-C_3H_7) с **III** (R = C_2H_5) получают пикрат **VII**, т. пл. 183° (из ацетона). Идентичность пикратов с т. пл. 151—152° и 183° доказана плавлением смешанной пробы и сравнением растворимости в ацетоне. Из 1,3-дихлорпропена и **III** (R = C_2H_5) получают пикрат **X** (R = C_2H_5); хлорплатинат, т. пл. 235° (из водн. сп.). Конденсацией **X** (R = C_2H_5) с **III** (R = *н*-C_3H_7) в амиловом спирте получают пикрат **VII**. При попытке алкилирования **I** (R = *н*-C_3H_7, X = Cl) в р-ре CH_3OH в присутствии 3 *экв* CH_3ONa, избытка CH_3J и кипячении 10 мин. получают изомерный пикрат **I** с т. пл. 204—205°. Изомерный пикрат **I** (R = *н*-C_3H_7) получают также при нагревании **I** (R = *н*-C_3H_7, X = Cl) в ацетоновом р-ре с небольшим избытком пиперидина. Аналогично хлорид **VII** с CH_3ONa дает изомерный пикрат **VII**, т. пл. 181—182°. Восстановление **I** (R = *н*-C_3H_7, X = Cl) в амиловом спирте, содержащем 5% воды, 2%-ной амальгамой Na ведет к получению пикрата **VIII** (R = R′ = *н*-C_3H_7), т. пл. 128°, который получен также из триметиленбромида, или бромистого 3-бром-*н*-пропил-три-*н*-пропилфосфония и **III** (R = *н*-C_3H_7). Аналогично получают пикрат **VIII** (R = C_2H_5, R′ = *н*-C_3H_7), т. пл. 138°. Из 6,25 *г* 1,3-дихлорбутена-2 и 16 *г* **III** (R = *н*-C_3H_7) в 20 *мл* этанола кипячением 6 час. получают пикрат 3-хлорбутен-2-ил-1-три-*н*-пропилфосфония (**XIII**), т. пл. 75—76° (из сп). Из хлорида **XIII** и **III** (R = *н*-C_3H_7) в амиловом спирте при 120—130° получают пикрат гекса-*н*-пропилбутен-2-илен-1,3-дифосфония, т. пл. 156—157° (из сп.-ацетона). Из 1,3-дихлорбутена-1 и **III** (R = *н*-C_3H_7) получают хлорплатинат 1-хлорбутен-1-ил-3-три-*н*-пропилфосфония (**XIV**), т. пл. 188—189° (из сп.). Хлорид **XIV** при дальнейшей конденсации с **III** (R = *н*-C_3H_7) образует пикрат гекса-*н*-пропилбутен-1-илен-1,3-дифосфония, т. пл. 101—102,5° (из ацетона и сп.). При кипячении 13 *г* бромистого аллила и 16 *г* **III** (R = *н*-C_3H_7) в 30 *мл* спирта получают пикрат **II** (R = *н*-C_3H_7), т. пл. 60° (из сп.); стифнат, т. пл. 90° (из сп.); хлорплатинат, т. пл. 192—194°. Пикрат **II** (R = C_2H_5), т. пл. 141° (из сп.). Из 13 *г* 3-хлор-2-оксипропана и 20 *г* **III** (R = *н*-C_3H_7) при нагревании 3 часа при 120—130° получают 25 *г* хлорида 2-окси-*н*-пропил-три-*н*-пропилфосфония (**XV**); стифнат, т. пл. 87—88° (из водн. сп.). 20 *г* **XV** в 120 *мл* $CHCl_3$ превращают в 2-хлорпроизводное действием 25 *г* PCl_5 при 0°, продукт выделяют добавлением 1 *л* эфира. Пикрат 2-хлор-*н*-пропил-три-*н*-пропилфосфония (**XVI**), т. пл. 95°; стифнат, т. пл. 85—86° (из сп.). При добавлении 11 *г* хлорида **XVI** к 2,26 *г* KOH в 85 *мл* спирта и оставлении 1 час при ~20° получают **II** (R = *н*-C_3H_7). Получить 1-енилфосфониевые соли не удалось. 10 *г* спирт. р-ра **III** (R = *н*-C_3H_7) кипятят 2 часа с избытком триметиленбромида, получают пикрат 3-бромпропил-три-*н*-пропилфосфония (**XVII**), т. пл. 81° (из сп.); стифнат, т. пл. 81—82° (из сп.). Это же соединение получают при конденсации 9,5 *г* 3-хлорпропанола-1 с 16,1 *г* **III** (R = *н*-C_3H_7) и последующей обработки хлорида PBr_3 в р-ре $CHCl_3$ при 0°. При обработке спирт. р-ра **XVII** 1,5 *экв* спирт. KOH через 10 мин. получают пикрат **VIII** (R = R′ = *н*-C_3H_7); дистифнат **VIII**, т. пл. 138—139° (из сп.-ацетона); хлорплатинат **VIII**, т. пл. 226—228° (из сп.). При озонолизе **II** (R = *н*-C_3H_7, X = Br) в р-ре $CHCl_3$ или CH_3COOH получают CH_2O; стифнат **IX** (Hal = Br), т. пл. 98°; пикрат, т. пл. 91° (из сп.). Из **II** (R = *н*-C_3H_7, X = Cl) при озонолизе получают пикрат **IX** (Hal = Cl), т. пл. 78—79° (из сп.). Из **II** (R = *н*-C_3H_7, X = Br) и CH_2N_2 в эфире получают пикрат три-*н*-пропилпиразолилфосфония, т. пл. 79—89,5° (из сп.). Из **II** и 2,5 *экв* р-ра KOH в спирте получают пикрат $ROCH(CH_3)CH_2P^+(C_3H_7)_3X^-$ (**XVIII**) (R = C_2H_5), т. пл. 40—41° (из сп.); стифнат, т. пл. 67° (из сп.); хлорплатинат, т. пл. 117° (из сп.). Из 5 *г* **II** (R = *н*-C_3H_7, X = Cl), 1,14 *г* CH_3ONa в 30 *мл* CH_3OH получают стифнат **XVIII** (R = CH_3), т. пл. 50° (из сп.). При кипячении 6 *г* 1-хлор-2-этоксипропана (2 дня) с **III** (R = *н*-C_3H_7) в 15 *мл* амилового спирта получают пикрат 2-этоксигексена-*н*-пропилтриметилендифосфония, т. пл. 154—155° (из сп.-ацетона), и стифнат **XVIII** (R = C_2H_5). При озонировании 4 *г* **X** (R = *н*-C_3H_7) в 20 *мл* $CHCl_3$ (3 дня) получают пикрат **XI** (R = *н*-C_3H_7), т. пл. 104—105° (из сп.). Тот же продукт получен из $ClCH_2COOH$ и спирт. р-ра **III** (R = *н*-C_3H_7). Аналогично получен пикрат **XI** (R = C_2H_5), т. пл. 122—123° (из сп.). При смешении 3 *экв* спирт. р-ра KOH с спирт. р-ром **X** (R = *н*-C_3H_7) получают пикрат 3-хлор-2-этоксипропил-три-*н*-пропилфосфония, т. пл. 62—63° (из сп.). Часть I см. РЖХим, 1956, 32336.

32544 Д. Исследование в области изомерных превращений *н*-бутенов и гидроконденсации последних с окисью углерода. Измайлов Р. И. Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т орган. химии АН СССР, М., 1955

32545 Д. Каталитическое получение *н*-спиртов из газовой смеси олефинов действием окиси углерода и водорода под атмосферным давлением. Гупта (Katalytische Herstellung von *n*-Alkoholen aus Gasgemischen von Olefinen mit Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Atmospharendruck. Gupta Dipak. Diss., T. H. F. f. allg. Wiss., Aachen, 1954, Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 17, 1224 (нем.)

32546 Д. Карбонилирование спиртов. Ангст (Beitrag zur Carbonylierung von Alkoholen. Angst Robert. Diss. techn. Wiss., ETH, Zürich., 1954, Schweiz. Buch, 1955, **B55**, № 6, 275 (нем.)

32547 Д. Реакции ацетиленальдегидов и кетонов: полимеризация, синтез Фриделя — Крафтса. Кнёрр (Reaktionen von Acetylenaldehyden und Ketonen: Polymerisation, Friedel — Craftsche Synthese. Knörr Fritz. Diss., Naturwiss. F., München, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 11, 807 (нем.)

32548 Д. Химия метоксикарбонильных соединений. Петтерс (Beitrag zur Chemie der Methoxy-Carbonyl-Verbindungen. Petters Willi Joachim. Diss., T. U., F. f. allg. Ingenieurwiss., Berlin, 1954, Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 17, 1228 (нем.)

32549 Д. Синтез двучетвертичных аммониевых солей некоторых диаминов. Носенкова Н. Г., Автореф. дисс. канд. хим. н., Уральский политехн. ин-т, Свердловск, 1955

32550 Д. О расщеплении соединений, содержащих азометиновые группы, азотистой кислотой, семикарбазонами, азинами, фенилгидразонами. Дандль (Über die Spaltung von Verbindungen, die Azomethingruppen enthalten mit salpetriger Säure, Semicarbazone, Azine, Phenylhydrazone. Dandl Anton. Diss., Techn. H., München, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 15, 943 (нем.)

32551 Д. Попытка получения триазанов из производных гидразина. Шпес (Versuche zur Darstellung von Triazanen aus Hydrazinderivaten. Spes Hell-

m u t h. Diss., Naturwiss. F., München, 1953). Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 11, 810 (нем.)

32552 Д. **Об органических производных многосернистых водородов. Циннер** (Über organische Abkömmlinge von Polyschwefelwasserstoffen. Zinner Gerwalt. Diss., Phil. F., Marburg, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 11, 811 (нем.)

32553 Д. **О взаимодействии ацетилтиохлорида с кетонами и β-дикетонами. Фреймут** (Über die Umsetzung von Acetylschwefel-chlorid mit Ketonen und β-Diketonen. Freimuth Fritz. Diss., Phil. F., Marburg, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 11, 805 (нем.)

32554 Д. **О новом синтезе 1,2-монотиогликолей. Клей** (Über eine neue Synthese von 1,2-Monothioglykolen. Kley Walter. Diss., Naturwiss. F., München, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 15, 946 (нем.)

32555 Д. **Синтез и фармакологические исследования циклических и ациклических этилендиамидов. Босхардт** (Synthese und pharmakologische Untersuchung offener und cyclischer Aethylendiamide. Boshardt Rolf, Diss. techn. Wiss. ETH Zürich, 1955), Schweiz. Buch, 1955, B55, № 55, 226 (нем.)

32556 Д. **Восстановление эфиров арил- и алкилсульфокислот с помощью алюмогидрида лития. Бетхер** (Die Reduktion von Aryl — und Alkylsulfonsäureestern mittels Lithiumaluminiumhydrid. Boettcher Augusta. Diss. phil.), Schweiz. Buch, 1955, B55, № 2, 90 (нем.)

32557 Д. **Получение и бактерицидное действие полуэфиров низших дикарбоновых кислот с фенолами. Розенберг** (Beiträge zur Darstellung und bakteriziden Wirkung von Halbestern niederer Dicarbonsäuren mit Phenolen. Rosenberg Werner. Diss, Phil. F., Kiel, 1954), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 17, 1229 (нем.)

32558 Д. **Основания типа 3-амино-β-фенилэтиламина и восстановление их по Берчу. Августин** (Basen vom Typ des 3-Amino-β-phenyläthylamins und ihre Reduktion nach Birch. Augustin Horst. Diss., Phil. F., Kiel. 1954), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 17, 1222 (нем.)

32559 Д. **Реакция *o*-фенилендиамина с бензофенонами и дибензилкетонами. Мейер** (The reaction of *o*-phenylenediamine, with benzophenones and dibenzylketones. Meyer Victor Bernard, Doct. diss., Columbia Univ., 1953). Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 3, 337—338 (англ.)

32560 Д. **О получении производных 4-оксо-5,6-бензо-1,3-тиазина. Шмидт** (Über die Darstellung von Derivaten des 4-oxo-5,6-benzo-1,3-thiazins. Schmidt Wilhelm. Diss., Phil. F., Marburg, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 11, 809 (нем.)

32561 Д. **Синтез гексагидроадреналина. Херберг** (Die Synthese des Hexahydroadrenalins. Herberg Hans-Werner. Diss., Phil. F., Kiel, 1954), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 17, 1225 (нем.)

32562 Д. **Синтез бета-аминокислот антрахиноного ряда и их превращения. Виткус И. В.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т химии и хим. технол. АН ЛитССР, Вильнюс, 1955

32563 Д. **Новый путь получения наиболее важных в фармакологическом отношении производных дифенилметана, фенилтиенилметана и фенилфурилметана. Шпангенберг** (Über neue Wege zum Aufbau von pharmakologisch wichtigsten Derivaten des Diphenylmethans, Phenyl-thienyl-methan und des Phenyl-furyl-methans. Spangenberg Herbert. Diss. Math.-naturwiss. F., Humburg, 1954), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 17, 1231 (нем.)

32564 Д. **О мономерном 1,2-дигидрохинолине и некоторых производных. Шварте** (Über das monomers 1,2-Dihydrochinolin und einige Derivate. Schwarte Nikolaus. Diss., Phil. F., Kiel, 1954), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 17, 1230 (нем.)

32565 Д. **Альдегиды изохинолинового ряда и их превращения. Влэдуц Г.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Моск. хим.-технол. ин-т, М., 1955

32566 Д. **Исследования в ряду 1′,2′-нафто-(3,4)-фуроксана. Королева И. И.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т орган. химии АН СССР, М., 1955

32567 Д. **Синтез, свойства и строение некоторых производных 1,3,4-тиодиазола. Воронина Н. М.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Уральский политехн. ин-т, Свердловск, 1955

32568 Д. **Реакции гидридов щелочных металлов с эфирами борной кислоты. Нейбольд** (Reaktion von Alkalihydrid mit Borsäure estern. Neubold Kurt. Diss. Math.— naturwiss. F., Bonn, 1954), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 17, 1228 (нем.)

32569 Д. **Синтез и свойства непредельных кремнеорганических соединений. Никишин Г. И.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т орган. химии АН СССР, М., 1955

32570 Д. **К изучению оловоорганических соединений. Синтезы асимметрических оловоорганических соединений в ряду флуорена и индена. Шпарман** (Beiträge zur Kenntnis zinnorganischer Verbindungen. Synthesen in d. Fluoren-u. Inden-Reihe zur Herstellg. e. asymmetr. zinnorgan. Verbindg. Sparmann Heinz-Werner. Diss., T. U., F. f. allg. Ingenieurwiss., Berlin, 1954), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, B, № 17, 1231 (нем.)

32571 Д. **Поликонденсация арилдихлорфосфинов с 1,2-дифенилэтаном в присутствии хлористого алюминия. Жубанов В. А.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т, М., 1955

См. также: Раздел ***Промышленный органический синтез*** **и рефераты:** Соединения алифатич. 32341, 32348, 32351, 32640—32642, 32644, 32646, 33518, 33806, 33807, 33826, 34296; алициклич. 32328, 32349, 34353, 32354, 32650, 33061, 33826; ароматич. 32326—32334, 32336, 32339, 32342, 32343, 32441, 32347, 32351, 33062, 33805, 33810, 33811, 33835, 33836, 33878, 33881, 33892, 33919, 33951—33953, 34346, 34654; гетероциклич. 32217, 32325, 32335, 32355, 32821, 33813—33825, 33836, 33879, 33948, 34347, 34382, элемент-органич. 31708, 32230, 33526, 33812, 33941, 34006, 34129, 34130, 34348, 34378; с мечеными атомами 32345, 32343, 32612

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

32572. **Реакция аммиака с ацетилированными и бензоилированными моносахаридами. III. Производные D-галактозы. Деферрари, Деулофеу** (La reaccion del amoniaco con monosacaridos acetilados y benzoilados. III. Derivados de la D-galactosa. Deferrari Jorge O., Deulofeu Venancio), An. Asoc. quim. argentina, 1954, 42, № 1,5—12 (исп.)

При обработке пентаацетил-D-галактопиранозы (α- и β-форм), пентаацетил-D-галактофуранозы (α- и β-форм), пентаацетил-альдегидо-D-галактозы и гексаацетил-D-гала-L-манногептонитрила (I) 16%-ным р-ром NH_3 в CH_3OH (24 часа при ~20°, упаривают досуха в вакууме, экстрагируют горячим этилацетатом) образуется D-галактозодиацетамид (II), выход соответственно 24—26, 42—44, 49 и 34%, т. пл. 195—197° (из CH_3OH),

$[\alpha]_D^{25}+7{,}1°$ (*c* 1,40; вода). Пентаацетат **II**, т. пл. 200° (из сп.), $[\alpha]_D^{20}-38{,}3°$ (*c* 0,848; хлф.). Из пентабензоил-α-D-галактозы тем же методом получен D-галактозо-дибензамид, выход 35%, т. пл. 207° (из сп.), $[\alpha]_D^{25}-6{,}2°$ (*c* 1,348; пиридин). Гексаацетил-D-гала-L-манно-гептонамид, т. пл. 187—188° (из сп.), $[\alpha]_D^{25}+3{,}2°$ хлф.); **I**, т. пл. 190,5—191,5 (из сп.), $[\alpha]_D^{20}+31{,}4°$ (хлф.). Сообщение II см. РЖХим, 1954, 41228. Э. Г.

32573. О веществах, извлеченных из древесины *Cupressus sempervirens* L. **Ди-Модика, Росси** (Su sostanze estratte dal durame di «*Cupressus sempervirens* L.» Di Modica Gaetano, Rossi Pier Filippo), Ann. Chimica, 1955, **45**, № 4—5, 354—357 (итал.)

При упаривании эфирного экстракта 6 *кг* древесины кипариса *Cupressus sempervirens* L. получено 0,4 *кг* масла (7% от древесины). Перегонкой с паром 0,2 *кг* указанного масла выделено 87,7 *г* продукта (2,9% от древесины) с т. кип. 105—110°/19 *мм*, 210—220°/~760 *мм*, n_D^{20} 1,4995, d_{19}^{19} 0,9406. При хроматографич. разделении продукта на Al_2O_3 (активность IV) р-ритель петр. эфир (вымывание петр. эфиром, смесью петр. эфира-C_6H_6 -(1 : 1), C_6H_6 и спиртом) получен в качестве основного продукта метиловый эфир карвакрола и немного цедрола с т. пл. 85°; фенилуретан, т. пл. 106°. Л. Я.

32574. О каталитических превращениях терпенов. VI. Каталитическая изомеризация α-пинена в β-пинен. Рудаков Г. А., Шестаева М. М. Ж. общ. химии, 1955, **25**, № 3, 627—631

Найдено, что при неполной изомеризации *d*-α-пинена (I) (выделенного из скипидара *Pinus sylvestris*, n_D^{20} 1,4654, d_4^{20} 0,8580, $[\alpha]_D+30{,}3°$), проведенной в присутствии титановой к-ты при 160°, происходит частичное превращение I в *d*-β-пинен (**II**). Конечная смесь состоит из 98% **I** и 2% **II**. Присутствие **II** доказано на основании данных фракционированной перегонки, оптич. вращения, кривых вращательной дисперсии и окислением **II** перманганатом до *d*-нопиновой к-ты, т. пл. 126,5° (из воды). Сообщение V см. РЖХим, 1956, 3965. Е. С.

32575. Сесквитерпеновый спирт из *Myoporum crassifolium Forst* **О'Брайен, Пенфолд, Сатерленд, Уэрнер** (The sesquiterpene alcohol of *Myoporum crassifolium* Forst. O'Brien K. G., Penfold A. R., Sutherland M. D., Werner R. L.), Austral. J. Chem., 1954, **7**, № 3, 298—300 (англ.)

Изучено строение анимола (основной сесквитерпеновый спирт древесного масла *Myoporum crassifolium* Forst). Сравнение ИК-спектров продуктов пиролиза фенилазофенилуретанов анимола (**I**), т. пл. 100—102°, α-терпинеола и терпинеола-4 при 200—210° показало наличие в продуктах пиролиза **I** линий, характерных для семициклич. двойной связи. На этом основании анимолу приписана структура (*A*). С. К.

32576. Строение циперона. Часть III. Природный и синтетический циперон. Мак-Куиллин (The structure of cyperone. Part III. Natural and synthetic cyperones. McQuillin F. J.), J. Chem. Soc., 1955, Febr. 528—534 (англ.)

Синтезированы α-(**Iа**) и β-(**Iб**) ципероны по видоизмененному методу, описанному ранее (Adamson и др., J. Chem. Soc., 1937, 1576). Новое видоизменение метода позволило при конденсации (—)-дигидрокарбона (**II**) с иодметилатом 1-диэтиламинопентанона-3 (**III**) выделить (—)-декагидро-10-окси-4,9-диметил-3-кето-6-изопропенилнафталин (**IV**) с выходом 60%. Аналогично при получении 1, 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9-октагидро-4,9-диметил-3-кетонафталина (**V**), из продукта конденсации **II** с 2-метилциклогексаноном (**VI**) выделен декагидро-10-окси-4,9-диметил-3-кетонафталин (**VII**), но с меньшим выходом. При дегидратации **IV** водно-спирт. р-ром HCl или спирт. р-ром KOH получен оптически чистый **Iа**. Показано, что **IV** дегидратируется быстрее, чем **VII**. При действии 50%-ной H_2SO_4 на **IV** получают оптически чистый **Iб**, а из **Iа** получают **Iб**, состоящий частично из рацемата. **Iа** превращается при гидрировании с Pd/C в (+)-декагидро-4,9-диметил-3-кето-6-изопропилнафталин (**VIII**), а при восстановлении Li в жидком NH_3 дает (+)-декагидро-4,9-диметил-3-кето-6-изопропенилнафталин (**IX**). Показано, что изопропенильная группа в **Iа** α-ориентирована и что природный циперон является 6-эпимером **Iа**. Кроме **IV** при конденсации **II** с **III** выделен (в виде оксима) 9-эпимер **Iа** (**X**). Смесь **III** (из 51,2 *г* 1-диэтиламинопентанона-3 и 46.5 *г* CH_3J) и Na-производного **II** (из 62 *г* **II** и 18 *г* $NaNH_2$ в 700 *мл* эф.) перемешивают 6 час. в атмосфере N_2 (при охлаждении) и на следующий день кипятят 8 час. После обработки получают 3 *г* **IV**, т. пл. 106° (из петр. эф.), $[\alpha]_{5461}$ —54° (*c* 4,14; хлф.), и 14 *г* жидкого продукта, из которого хроматографированием на Al_2O_3, вымыванием петр. эфиром и повторным хроматографированием выделяют 1,2,3,5,6,7,8,9-октагидро-4,9-диметил-3-кето-6-изопропилнафталин (**XI**), т. кип. 91—94°/0,1 *мм*, n_D^{20} 1,5309, d^{20} 1,006, $[\alpha]_{5461}+70{,}4°$; $[\alpha]_{5461}+58{,}2°$ (*c* 4,6; хлф.); $\lambda_{макс}$ 251,5 *мμ* (lg ε 4,1); оксим, т. пл. 143° (из CH_3OH), $[\alpha]_{5461}$ —25,4° (*c* 1,7; сп.); из маточного р-ра выделяют оксим **X**, т. пл. 130° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_{5461}+78°$ (*c* 1,76; сп.). Вымыванием смесью C_6H_6-петр. эфир и повторным хроматографированием выделяют **XI**, обогащенный (+)-изомером, n_D^{20} 1,5322—1,5326, $[\alpha]_{5461}+80-+94°$. Вымыванием спиртом выделяют (+)-**IV**, т. кип. 120—130°/0,2 *мм*, n_D^{20} 1,5276, $[\alpha]_{5461}+13{,}7°$ (*c* 4,9; хлф.). При проведении р-ции в смеси 125 *мл* пиридина и 400 *мл* эфира (102 *г* **III**, 64 *г* **II** и 18 *г* $NaNH_2$, 12 час. при 0°, кипячение 5 час.) получают 30,3 *г* **IV** и неидентифицированные жидкие продукты (12,6 *г*). Из 175,5 *г* **III** и Na-производного **VI** (из 125 *г* **VI**, 23 *г* амида натрия в 1 *л* эф.) синтезируют 52 *г* **V**, т. кип. 95—100°/0,5 *мм*, n_D^{20} 1,5197, и небольшое кол-во **VII**, т. пл. 88° (из петр. эф.). При проведении р-ции в смеси 200 *мл* пиридина и 300 *мл* эфира из 184 *г* **III** и 120 *г* **VI** получают 69 *г* **V**. При дегидратации **IV** (3 *г*) 10%-ным р-ром KOH (30 *мл*) (кипячение 8 час. в атмосфере N_2) получают 2,5 *г* **Iа**, т. кип. 92°/0,1 *мм*, n_D^{20} 1,5343; d^{20} 1,006, $[\alpha]_{5461}+216{,}8°$ (*c* 2,2; хлф.), $\lambda_{макс}$ 252 *мμ* (lg ε 4,23); оксим, т. пл. 89—90° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_{5461}+233°$ (*c* 1,05; сп.); семикарбазон, т. пл. 177° (из CH_3OH), $[\alpha]_{5461}+244{,}2°$ (*c* 1,1; хлф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 202° (из этилацетата). 7 *г* **IV**, 100 *мл* спирта и 10 *мл* конц. HCl выдерживают 60 час. при 20°; после обработки получают 6 *г* **Iа**. **IV** не дегидратируется при кипячении со смесью пиридина с пиперидином в C_6H_6 или спирте. Смесь 0,4 *г* **IV** и 5 *мл* 50%-ной H_2SO_4 оставляют на 4 часа, разбавляют водой и экстрагируют эфиром; получают **Iб**, т. кип. 90—95°/0,1 *мм*, n_D^{20} 1,5632, $\lambda_{макс}$ 301 *мμ* (lg ε 4,44; в сп.); $[\alpha]_{5461}+678°$ (*c* 1,44; хлф.), +672° (*c* 4,5; хлф.); оксим, т. пл. 139° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_{5461}+307°$ (*c* 1,9; сп.); семикарбазон, т. пл. 208° (из CH_3OH), $[\alpha]_{5461}+401°$ (*c* 1,08; хлф.). **Iа** гидрируют в спирте с 20%-ным Pd/C; продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3 и петр. эфиром вымывают **VIII**, т. пл. 96° (из петр. эф.), $[\alpha]_{5461}+25{,}8°$ (*c* 1,74; хлф.):

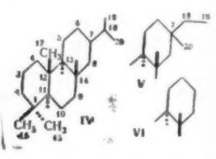
2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 169° (из сп.-этилацетата). Р-р 0,5 *г* **Ia** в 20 *мл* сухого эфира прибавляют к р-ру 0,1 *г* Li в 150 *мл* жидкого NH_3, через 0,5 часа добавляют 2 *г* NH_4Cl, удаляют NH_3, добавляют воду и эфир и получают **IX**, т. пл. 48° (из петр. эф.), $[\alpha]_{5461}$ + 25,9° (*c* 3,21; хлф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 192° (из сп.). Часть II см. РЖХим, 1956, 19346. С. К.

32577. Строение циперона. Часть IV. Синтез природного (+)-α-циперона, его энантиоморфной формы и его эпимера. Х а у, М а к - К у и л л и н (The structure of cyperone. Part IV. The synthesis of (natural) (+)-α-cyperone, its enantiomorph, and an epimer. H o w e R., M c Q u i l l i n F. J.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2423—2428 (англ.)

Синтезом подтверждено, что природный (+)-α-циперон (**I**) имеет структуру (**Ia**). Конденсацией (+)-дигидрокарвона (**II**) с иодистым диэтилметил-3-кетопентиламмонием (**III**) получают **I** в смеси с (+)-4,9α-диметил-6β-изопропенил-10β-окси-3-кетодекалином (**IV**), образующим при дегидратации (—)-6-эпи-α-циперон (**V**). Разделение **I** и **V** удается осуществить через их оксимы, в то время как хроматографирование самих кетонов на Al_2O_3 не дает положительных результатов. Аналогично конденсацией (—)-дигидрокарвона (**VI**) с **III** получают (—)-α-циперон (**VII**). Под влиянием H_2SO_4 **I** изомеризуется в (+)-β-циперон (**VIII**), а **IV** и **VII** дают (—)-β-циперон (**IX**). Абс. конфигурация **I** соответствует конфигурациям (+)-β-эйдесмола и (—)-α-сантонина, у которых 6-заместитель занимает, так же как и у **I**, наиболее устойчивое положение. 45 *г* **II** превращают с помощью 12,7 *г* $NaNH_2$ в эфире в Na-производное, добавляют 86 *г* **III** в 90 *мл* пиридина, перемешивают 6 час. при 0°, кипятят 5,5 часа, добавляют воду и экстрагируют эфиром. При перегонке получают 9 *г* **II** и фракцию с т. кип. 115—130°/0,2 *мм*, из которой при добавлении петр. эфира выпадает **IV**, выход 25 *г*, т. пл. 106°, $[\alpha]_{5461}$ + 54° (*c* 3,0). Некристаллизующийся остаток превращают в оксим **I**, выход 2 *г*, т. пл. 150,5° (из CH_3OH), $[\alpha]_{5461}$ + 133,5° (*c* 1,09; сп.). Гидролиз, 1,25 *г* оксима **I** (55 *мл* CH_3OH, 20 *мл* петр. эфира, 25 *мл* воды, 3 *г* $(COOH)_2$, 15 *мл* формалина, кипячение 22 часа) и последующее хроматографирование на Al_2O_3 приводят к **I**, т. кип. 96—97°/0,2 *мм*, n_D^{17} 1,5294, $[\alpha]_{5461}$ +115,4° (*c* 1,3); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 205° (из хлф.-(*изо*-$C_3H_7)_2O$), $[\alpha]_D$ +387° (*c* 0,088); семикарбазон, т. пл. 215—216° (из CH_3OH), $[\alpha]_{5461}$ +231° (*c* 1,47). Аналогично из **VI** получают **VII**, т. кип. 96—98°/0,2 *мм*, n_D^{17} 1,5288, $[\alpha]_{5461}$ —115,9° (*c* 1,6); оксим, т. пл. 150,5°, $[\alpha]_{5461}$ —133,9° (*c* 1,35; сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 205°, $[\alpha]_D$ —395° (*c* 0,036); семикарбазон, т. пл. 215,5—216,5° (из CH_3OH), $[\alpha]_{5461}$ —227° (*c* 1,75). 5 *г* **IV** в 50 *мл* 10%-ного р-ра KOH в спирте кипятят 8 час. в атмосфере N_2 и выделяют **V**, выход 4,3 *г*, т. кип. 102—104°/0,25 *мм*, n_D 1,5340, $[\alpha]_{5461}$ —225° (*c* 5,0); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 202° (из этилацетата); оксим, т. пл. 89,5—90° (из водн. CH_3OH); семикарбазон, т. пл. 176° (из CH_3OH), $[\alpha]_{5461}$ —267° (*c* 2,0). 1,5 *г* **IV** в 25 *мл* спирта и 2,5 *мл* конц. HCl выдерживают 8 дней. После обработки получают **V**, выход 1 *г*. 0,25 *г* **I** обрабатывают при 0° 3,5 *мл* H_2SO_4 (1 : 1), через 6 час. добавляют воду и выделяют **VIII**, т. кип. 95°/0,2 *мм*, n_D^{20} 1,5620, $[\alpha]_{5461}$ +681° (*c* 2,1); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 230—231° (из этилацетата). Аналогично из **IV** (1,5 *г*) получают **IX**, выход 1,3 *г*, т. пл. 95—98°/0,25 *мм*, n_D^{20} 1,5619, $[\alpha]_{5461}$ —688° (*c* 2,7); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 231—232° (из этилацетата), $\lambda_{макс}$ 417 *мμ* (lg ε 4,50); оксим, т. пл. 139° (из CH_3OH), $[\alpha]_{5461}$ —320° (*c* 1,2; в сп.); семикарбазон, т. пл. 208° (из CH_3OH), $[\alpha]_{5461}$ —399° (*c* 1,9). В тех же условиях **IX** синтезирует из **VII**. $[\alpha]_{5461}$ определены в $CHCl_3$, исключения оговорены. Приведены данные ИК- или УФ-спектров для **I**, **IV**, **V** и **VIII**. Л. Б.

32578. Молекулярное вращение полициклических соединений. Часть II. Дитерпеноиды и сесквитерпеноиды. К л а й н (The molecular rotations of polycyclic compounds. Part II. Diterpenoids and sesquiterpenoids. K l y n e W.), J. Chem. Soc., 1953, Oct., 3072—3081 (англ.)

Применением метода сравнения разностей мол. вращений к сескви- и дитерпеноидам и их сравнением с тритерпеноидами и стероидами с установленным пространственным строением, подтверждены предложенные ранее ф-лы левопимаровой (**I**), декстропимаровой, дигидродекстропимаровой, абиетиновой (**II**), неоабиетиновой (**III**), дегидроабиетиновой, тетрагидроабиетиновой, α- и β-дигидроабиетиновых к-т, α- и β-ципеоронов, эремофилона и соединений группы селинена — эйдесмола, а также 7,8-секопимаранов, производных 12-нор-13-метилабиетана, декстропимаровой к-ты, окиси 3-кетоманоила, гинокиона, сугиола, 9-кетогинокиола, а также соединений ряда гипсогенина и подокарповой к-ты и α,β-ненасыщ. кетонов и лактонов, полученных ранее из **I**, **III** и агатендикарбоновой к-ты. Предложена номенклатура ди- и трициклич. сескви- и дитерпеноидов как производных трех гипотетич. углеводородов: абиетана (**IV**), пимарана (**V**) и подокарпана (**VI**).



Ориентация заместителей обозначается буквами α и β (как у стероидов) и на ф-лах пунктирной и жирной линией; неизвестная ориентация — буквой ξ и обычной линией. Так **I** называется $\Delta^{6,8(14)}$-13β-абиетадиеновая-15 к-та, а **II** $\Delta^{7,9(14)}$-абиетадиеновая-15 к-та (у автора — абиета-7,14(9)-диеновая-15 к-та). Часть I см. J. Chem. Soc., 1952, 2916. Р. О.

32579. К изучению латекса молочаев Канарских островов. X. ε-Ланостерол. Г о н с а л е с, Т о с т е (Aportacion al estudio del latex de las «*Euphorbias canarias*». X. ε-Lanosterol. G o n z á l e z A. G., T o s t e A. H.), An. Real. Soc. española fís y quím., 1954, **B50**, № 6, 583—590 (исп.; рез. англ.)

Оработкой ланостерина (**I**) из латекса *Euphorbia balsamifera* бензоилхлоридом (100°, 3 часа) получено в-во $C_{37}H_{55}O_2Cl \cdot C_{37}H_{54}O_2$, т. пл. 197° (из этилацетата), $[\alpha]_D$ +58,2° (*c* 1,35; хлф.), при омылении которого NaOH в смеси спирт-ацетон (100°, 3 часа) образуется изомер **I** — ε-ланостерин (**II**), т. пл. 145,5° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ +35,5° (*c* 0,906; хлф.), УФ-спектр: отсутствует поглощение в интервале 220—400 *мμ*; ацетат **II**, т. пл. 133—134° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ +46° (*c* 2,02; хлф.); бензоат **II**, т. пл. 194—195° (из CH_3OH-ацетона). Ацетат **II** не гидрогенизируется с PtO_2; при окислении надбензойной к-той в $CHCl_3$ присоединяет 2O. Продукт окисления, т. пл. 148—150° (из CH_3OH, < 60°), при омылении NaOH в водн. спирте (кипячение 2 часа) дает диен $C_{30}H_{50}O$ (**III**), т. пл. 139—140° (из CH_3OH). Приведена кривая УФ-спектра **III**, $\lambda_{макс}$ 244, 252 *мμ*. Г. Г.

32580. К изучению латекса молочаев Канарских островов. XI. Обтусифолиол. Г о н с а л е с, Б р е т о н (Aportacion al estudio del latex de las «*Euphorbias canarias*». XI. Sobre el obtusifoliol. G o n z a l e z A. G., B r e t ó n J. L.), An Real. Soc. española fís y quím., 1954, **B50**, № 6, 591—596 (исп.; рез. англ.)

При обработке ацетата дигидрообтусифолиола 1%-ным р-ром HCl в CH_3COOH (100°, 3 часа) образуется ацетат изодигидрообтусифолиола $C_{32}H_{54}O_2$, т. пл. 163° (из сп.), $[\alpha]_D$ + 45,7° (*c* 0,81; хлф.),и его более растворимый изомер (I), т. пл. 102—103° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$+ + 48,5°(*c* 4,56; хлф.). Омылением I получен изодигидрообтусифолиол (II), т-ра плавления переменная от 124—126° до 144—147° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$+34,3° (*c* 1,08; хлф.). Бензоат II, т. пл. 139—140° (из сп.) Окислением I надбензойной к-той с последующим хроматографированием на Al_2O_3 из петр. эфира получен ацетат оксидигидрообтусифолиола (III) $C_{32}H_{54}O_3$, т. пл. 157—158° (из сп.). При кипячении III с водно-спирт. р-ром H_2SO_4 (72 часа) образуются диен $C_{30}H_{50}O$, т. пл. 147—148° (из CH_3OH), и в-во с т. пл. 153—155° (из CH_3OH), разделяемые хроматографированием на Al_2O_3. Э. Г.

32581. К изучению латекса молочаев Канарских островов. XII. Латекс «*Euphorbia aphyla*» Brouss. Гонсалес, Тосте (Aportacion al estudio del latex de las «*Euphorbias canarias*». XII. Látex de la «*Euphorbia aphyla*» Brouss. González A. G., Toste A. H.), An. Real Soc. española fís. y quím., 1954, **B50**, № 6, 597—608 (исп.; рез. англ.)

Водная эмульсия латекса не коагулируется спиртом. Из остатка после омыления латекса 3%-ным спирт. р-ром NaOH (кипячение, 3 часа) спирт извлекает хандианол и новый тритерпен афилол (I), разделяемые хроматографированием на Al_2O_3. I $C_{30}H_{50}O\cdot0,5H_2O$, т. пл. 145—145,5° (из CH_3OH-ацетона), $[\alpha]_D$ +57,6° (*c* 2,32; хлф.); бензоат афилола, т. пл. 186—186,5° (из CH_3OH); ацетат афилола (II), т. пл. 132—132,5° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ +57,6° (*c* 0,65). Гидрированием II с PtO_2 получен ацетат дигидроафилола (III), т. пл. 112—113° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ +55,3° (*c* 0,904; хлф.), переведенный омылением в дигидроафилол, т. пл. 151—152° (из CH_3OH). Окислением III надбензойной к-той получен ацетат оксигидроафилола, т. пл. 159—160° (из CH_3OH), превращенный омылением в диен $C_{30}H_{50}O\cdot{}^1/_2\,H_2O$ (IV), т. пл. 147—148° (из CH_3OH). I с CrO_3 (80°) дает в-во с т. пл. 169° (из сп.). III с CrO_3 (80°) образует в-во с т. пл. 169—170° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ +86,1° (*c* 0,87; хлф.), повидимому, дикетон. Взаимодействием III с 1%-ным р-ром HCl в CH_3COOH (100°, 3 часа) получен ацетат изодигидроафилола, т. пл. 131—132° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ +50° (*c* 0,42; хлф.), при омылении образующий изодигидроафилол, т. пл. 145—146° (из CH_3OH). В латексе содержится также бензойная к-та. Приведена кривая УФ-спектра IV в CH_3OH; $\lambda_{макс}$ 245,251 *mμ*. Э. Г.

32582. О некоторых достижениях химии сесквитерпенов. Шорм (Върху някои постижения на химията на сескитерпените. Шорм Франтишек), Изв. Хим. ин-т Българ. АН, 1955, **3**, 441—454 (болг.; рез. русс., нем.)

Обзорный доклад. Успехи химии сесквитерпенов и дитерпенов, достигнутые Институтом органич. химии Чехословацкой Академии Наук. В. Ш.

32583. Исследование эстрогенов. II. Карбони (Ricerche sugli estrogeni. II. Carboni Salvatore), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 9—10, 1216—1223 (итал.)

В процессе изучения возможности полного синтеза эстрона проведена диеновая конденсация 3-(нафтил-2')-циклопентен-2-она-1 (I) с малеиновым ангидридом (II). Получено два аддукта с т. пл. 242° (из этилацетата или ацетонитрила) и с т. пл. 228° (из этилацетата), для которых, не исключая других возможностей, автор считает наиболее вероятными ф-лы (III) и (IV). III не удалось ни декарбоксилировать [перегонка Ca-соли с CaO и порошком Zn при 300—350° (0,05—0,3 *мм*, 3 часа)], ни гидрировать (с PtO_2 или скелетным Ni в лед. CH_3COOH), ни дегидрировать (Pd/C, 250—300°). Упрощен метод синтеза I. 12,4 *г* эфира β-нафтацилацетоуксусной к-ты кипятят 90 мин. с 760 *мл* 1%-ного KOH, добавляют р-р 88 *г* KOH в 93 *мл* воды, кипятят еще 1 час, получают 7,5 *г* I. Смесь 10 *г* I, и 10 *г* II и 100 *мл* ксилола кипятят 30 час., декантируют. Остаток кипятят с 20 *мл* сухого C_6H_6, вновь декантируют и растворяют в 10 *мл* этилацетата, получают 5,4 *г* III. Ксилольный р-р упаривают в вакууме и растворяют в C_6H_6, через несколько часов получают 2 *г* IV. 0,2 *г* III кипятят 30 мин. с 5%-ным Na_2CO_3, фильтрат подкисляют, осадок растворяют в горячем спирте, обесцвечивают, осторожно разбавляют водой, получают к-ту $C_{19}H_{16}O_5$, т. пл. 240—245°. Сообщение I см. Gazz. chim. ital. 1952, **82**, 533. Л. Я.

32584. Получение синтетических эстрогенов. VI. Новый синтез 1,1-бис-(*n*-алкоксифенил)-2-фенил-2-бромэтиленов. Сисидо, Окано, Нодзаки (Preparations of the synthetic estrogens. VI. A new synthesis of 1,1-*bis*-(*p*-alkoxyphenyl)-2-phenyl-2-bromoethylenes. Sisido Keiiti, Okano Koiti, Nozaki Hitosi), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 17, 4604—4606 (англ.)

Найдено, что 1,1-*бис*-(*n*-метоксифенил)-2-фенилэтан (Iа) и 1,1-*бис*-(*n*-этоксифенил)-2-фенилэтан (Iб) при взаимодействии с 2 молями N-бромсукцинимида (II) гладко превращаются в соответствующие 2-бромэтилены (IIIа и IIIб). С N-хлорсукцинимидом и N,N-дихлор-*n*-толуолсульфамидом провести подобную р-цию не удалось. Смесь 0,02 моля Iа, 0,04 моля II, 70 *мл* CCl_4 и 50 *мг* $(C_6H_5CO)_2O_2$ кипятят 5 час. при освещении лампой с рефлектором, получают IIIа, выход 92%, т. пл. 110—111° (из сп.). Аналогично получен IIIб, выход 91%, т. пл. 97—98°. IIIа и IIIб с выходом 92% получены также из соответствующих 1,1-*бис*-(*n*-алкоксифенил)-2-фенилэтиленов при обработке их (1 час) 1 молем II. Из 1,1,2-*трис*-(*n*-метоксифенил)-этилена получен 1,1,2-*трис*-(*n*-метоксифенил)-2-бромэтилен, выход 93%, т. пл. 118—119° (из сп.). Для получения Iа к смеси 0,40 моля анизола, 50 *мл* лед. CH_3COOH и 41 *мл* конц. H_2SO_4 прибавляют в течение 40 мин. при т-ре ниже 20° и перемешивании 0,15 моля фенилацетальдегида (IV), перемешивают еще 4 часа и оставляют на 12 час.; выход Iа 51%, т. пл. 96—97° (из сп.). Из фенетола и IV получен Iб, выход 58%, т. пл. 83° (из сп.). Провести конденсацию IV с C_6H_6, C_6H_5F и *o*-$CH_3O(F)C_6H_4$ не удалось. Предыдущее сообщение см. J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 2270. В. К.

32585. Простые аналоги кортизона. Часть IV. Некоторые бензилзамещенные гликолилциклогексанолы. Биллимория (Simple analogues of cortisone. Part IV. Some benzylsubstituted glicolloylcyclohexanols. Billimoria J. D.), J. Chem. Soc., 1955, Apr., 1126—1129 (англ.)

Описан синтез 2-бензилциклогексанона (I) и его аналогов, замещ. в ароматич. ядре. Конденсацией циклогексанона (II) и бензальдегида (III) в щел. среде получен 2-(α-оксибензил)-циклогексанон (IV), который при дальнейшем действии щелочи дает смесь моно- и дибензилиденциклогексанонов с преобладанием последнего. Дегидратация IV привела к 2-бензилиденциклогексанону (V). Аналогичным образом II был конденсирован также с *o*-метокси-(VI), *n*-метокси-(VII) и *n*-нитробензальдегидами (VIII). При р-ции II с циклопентаноном получена смесь продуктов, из которой был выделен только 2,5-ди-(α-оксибензил)-циклопентанон (IX). При конденсации II с 2-декалоном с небольшим выходом по-

лучен один α-оксибензил-2-декалон (X) неизвестного строения. При гидрировании над $Pd/SrCO_3$ **V** дал **I**, из которого с $CH\equiv CNa$ в жидком NH_3 была получена неразделимая смесь *цис-* и *транс*-2-бензил-1-этинилциклогексанола (**XI** — смесь). Гидратация **XI** H_2SO_4 в присутствии $HgSO_4$ привела к смеси кристаллич. *цис-* и *транс*-2-бензил-1-ацетилциклогексанола (**XIIa** и **XIIб**), конфигурация которых невыяснена (индекс **a** обозначает высокоплавкий, а индекс **б** — низкоплавкий изомер и, соответственно, их производные). При бромировании **XIIa** и **XIIб** получены изомерные 2-бензил-1-бромацетилциклогексанолы (**XIIIa** и **XIIIб**). Щел. гидролиз **XIIIa** дал 2-бензил-1-гликолилциклогексанол (**XIV**) в виде вязкого масла, а действие CH_3COOAg на **XIIIa** и **XIIIб** привело к кристаллич. 2-бензил-1-ацетоксиацетилциклогексанолам (**XVa** и **XVб**). 2-(2-метокси-α-оксибензил)-циклогексанон (**XVI**) был превращен в 2-(2-метоксибензил)-циклогексанон (**XVII**), переведенный затем в 2-(2-метоксибензил)-1-этинилциклогексанол (**XVIII**), гидратация которого, однако, не дала ожидаемых оксикетонов. Аналогичным образом из 2-(4-метокси-α-оксибензил)-циклогексанона (**XIX**) приготовлены изомерные 2-(4-метоксибензил)-1-ацетилциклогексанолы (**XXa** и **XXб**). Кристаллич. **XXa** затем был переведен в 2-(4-метоксибензил)-1-гликолилциклогексанол (**XXI**), а жидкий **XXб**, содержащий, повидимому, примесь **XXa**, дальше не изучался. **XVa**, **XVб** и **XXI** не обладали кортизоноподобной активностью. К суспензии 300 *г* **II** и 212 *г* **III** в 6 *л* воды прибавляют р-р 21 *г* NaOH в 1 *л* воды, смесь перемешивают 4 часа при ~20°, затем прибавляют 500 *мл* петр. эфира и в осадке получают **IV**, выход 450 *г*, т. пл. 99—100° (из водн. ацетона). Смесь 400 *г* неочищ. **IV**, 1500 *мл* воды и 400 *г* $(COOH)_2$ кипятят 2 часа, экстрагируют эфиром и после перегонки в высоком вакууме получают **V**, выход 337 *г*, т. пл. 53—54° (из петр. эф.). Р-р 300 *л* **V** в 1 *г* спирта гидрируют над 25 *г* 2%-ного $Pd/SrCO_3$ при начальном давл. H_2 100 *ат* и получают **I**, выход 300 *г*, т. кип. 142°/1 *мм*, n_D^{18} 1,5356. К р-ру $HC\equiv CNa$ (из 33 *г* Na) в 3 *л* жидкого NH_3 за 1,5 часа в быстром токе $CH\equiv CH$ прибавляют р-р 188 *г* **I** в 200 *мл* сухого эфира; $CH\equiv CH$ пропускают еще 2 часа, оставляют смесь на ~12 час. и после обычной обработки получают **XI**, выход 180 *г*, т. кип. 152°/1 *мм*, n_D^{21} 1,5431. К р-ру 110 *г* $HgSO_4$ в 300 *мл* H_2SO_4 и 2500 *мл* воды за 1 час при 30—40° прибавляют 200 *г* **XI**, перемешивают 3—4 часа (до растворения осаждающегося комплекса), прибавляют 1 *л* петр. эфира и смесь кипятят 2 часа. Органич. слой отделяют, водн. слой экстрагируют эфиром и после отгонки р-рителей получают смесь **XIIa** и **XIIб**, выход 180 *г*, т. пл. 45—75°. 435 *г* такой смеси растворяют в смеси 1 *л* петр. эфира с т. кип. 40—60° и 400 *мл* петр. эфира с т. кип. 80—100° и после стояния (24 часа) при ~20° получают 123 *г* кристаллов с т. пл. 82—84° (**А**). Упаривание и дальнейшее стояние дали 61 *г* фракции с т. пл. 60—65° (**Б**), 31 *г* с т. пл. 63—65° (**В**) и 215 *г* с т. пл. 45—50° (**Г**). После многих кристаллизаций из фракции **А** получен чистый **XIIa**, т. пл. 86—87° (из петр. эф. с т. кип. 80—100°); семикарбазон, т. пл. 236—237° (из сп.), а из фракции **Г** — чистый **XIIб**, т. пл. 55—56° (из петр. эф. с т. кип. 40—60°); семикарбазон, т. пл. 214° (из сп.). Фракции **А**, **Б** и **В** объединяют, растворяют в петр. эфире (т. кип. 80—100°), вносят затравку и получают чистый **XIIa**, выход 190 *г*. Аналогично из фракции **Г** получают чистый **XIIб**, выход 151 *г*. К р-ру 23,2 *г* **XIIa** в 200 *мл* $CHCl_3$ прибавляют р-р 16 *г* Br_2 в 100 *мл* $CHCl_3$, содержащий 0,5 *мл* 50%-ного р-ра HBr в CH_3COOH, промывают водой, р-ритель отгоняют и получают **XIIIa**, выход 18 *г*, т. пл. 114—115° (из петр. эф.). Аналогично из 23,2 *г* **XIIб** и 16 *г* Br_2 получают **XIIIб**, выход 15,5 *г*, т. пл. 105° (из петролейного эфира.) Смесь 48 *г* **XIIIa**, 500 *мл* CH_3COOH и 100 *г* CH_3COOAg кипятят 24 часа в атмосфере N_2, фильтруют, р-рители отгоняют, остаток растворяют в эфире, промывают р-ром $NaHCO_3$ и получают **XVa**, выход 20 *г*, т. кип. 130—140°/10^{-5} *мм*, т. пл. 86° (из петр. эф.). Подобным образом из 10 *г* **XIIIб** получают **XVб**, выход 1,2 *г*, т. пл. 69—70° (из петр. эф.); семикарбазон, т. пл. 182—183° (из сп.). К р-ру 11,8 *г* **XIIIa** в 100 *мл* 60%-ного водн. спирта в атмосфере N_2 медленно прибавляют р-р 2 *г* NaOH в 50 *мл* 60%-ного спирта, спирт отгоняют, остаток экстрагируют эфиром и получают 4 *г* **XIV** в виде бесцветного стекла; семикарбазон, т. пл. 195—198° (разл.; из сп.). Смесь 68 *г* **VI** 69 *г* **II**, 6 *г* NaOH и 2 *л* воды встряхивают 3 часа и в осадке получают **XVI**, выход 116 *г*, т. пл. 113—114° (из водн. сп.). Смесь 500 *г* **XVI**, 600 *г* $(COOH)_2$ и 2 *л* воды кипятят 2, 5 часа и получают 2-(2-метоксибензилиден)-циклогексанон (**XXII**), выход 430 *г*, т. пл. 79—80° (из эф.). Р-р 400 *г* **XXII** в 1 *л* спирта гидрируют как описано выше и получают **XVII**, выход 400 *г*, т. кип. 102—106°/0,1 *мм*, $n_D^{21,5}$ 1,5399; семикарбазон, т. пл. 201° (из сп.). 300 *г* **XVII** обрабатывают $CH\equiv CNa$ (из 48 *г* Na) в 5 *л* жидкого NH_3 и получают **XVIII**, т. кип. 145°/2 *мм* $n_D^{24,5}$ 1,5468. Смесь 272 *г* **VII**, 245 *г* **II**, 6 *г* NaOH и 2 *л* воды перемешивают 4 часа, прибавляют петр. эфир и оставляют на 12 час. при 0°. Осадок отфильтровывают, быстро растворяют в 1 *л* предварительно нагретого до кипения ацетона (в-во лабильно при нагревании с р-рителем), охлаждают до 0° и получают **XIX**, выход 390 *г*, т. пл. 119—120° (из ацетона). При обработке **XIX** кипящим водн. р-ром $(COOH)_2$ (как описано выше) получают 2-(4-метоксибензилиден)-циклогексанон (**XXIII**), выход 90%, т. пл. 71—73° (из *н*-гексана). Р-р 200 *г* **XXIII** в CH_3OH гидрируют как обычно и получают 2-(4-метоксибензил)-циклогексанон (**XXIV**), выход 195 *г*, т. кип. 138°/0,5 *мм*, n_D^{21} 1,5381. Р-р 151 *г* **XXIV** в 2,5 *л* жидкого NH_3 обрабатывают $CH\equiv CLi$ (из 7 *г* Li) и получают 2-(4-метоксибензил)-1-этинилциклогексанол (**XXV**), выход 122 *г*, т. кип. 138—140°/10^{-6} *мм*, n_D^{18} 1,5455. Смесь 100 *г* **XXV**, 270 *мл* CH_3OH, 70 *мл* воды и 100 *г* ионообменной смолы «Zeokarb 225», предварительно обработанной 20%-ным р-ром $HgSO_4$ в 2 н. H_2SO_4, кипятят при перемешивании 6 час. Смолу отфильтровывают и получают смесь **XXa** и **XXб**, выход 70 *г*, т. кип. 132°/10^{-6} *мм*. Эту смесь переводят в семикарбазон, т. пл. 194—200° (из сп.); 34 *г* семикарбазона превращают обратно в смесь кетонов (25 *г*), которую перегоняют, оставляют при 0° на несколько недель и получают чистый **XXa**, выход 13 *г*, т. пл. 74,5° (из петр. эф.). Жидкий остаток после перегонки дал нечистый **XXб** с т. кип. 136°/10^{-6} *мм*. К р-ру 6,5 *г* **XXa**, в 100 *мл* эфира прибавляют р-р 6,1 *г* диоксандибромида в 50 *мл* эфира, облучают смесь лампой в 250 *вт* до обесцвечивания, промывают водой и получают 5 *г* маслообразного вещества, которое 2 часа кипятят в атмосфере N_2 со смесью 200 *мл* CH_3OH, 80 *мл* воды и 25 *г* ионообменной смолы «Deacidite F. F.» и получают чистый **XXI**, выход 1,3 *г*, т. пл. 64—67° (из эф.-петр. эф.). Обычным образом конденсируют **VIII** с **II** и получают 2-(4-нитро-α-оксибензил)-циклогексанон, выход 90%, т. пл. 150—151° (из CH_3OH); **IX**, выход 10%, т. пл. 144—145° (из сп.); **X**, т. пл. 116—117° (из CH_3OH). Часть II см. РЖХим, 1955, 34401.

В. А.

32586. Пути к полному синтезу кортикостероидов. XII. *d,l*-$\Delta^{5,16}$-3-этилендиоксипрегнадиендион-11,20. Пус, Джонс, Саретт (Approaches to the total synthesis of adrenal steroids. XII. *d,l*-$\Delta^{5,16}$-3-ethylenedioxypregnadiene-11, 20-dione. Poos G. J., Johns W. F., Sarett L. H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 4, 1026—1027 (англ.)

Описано превращение $\Delta^{8a,(9)}$-2β, 4b-диметил-2-металлил-4α-окси-7-этилендиокси-1β-(2-оксиэтил)-додекагидрофенантрена (I) в *dl*-3-этилендиокси-11-кетопрогестерон (II). Полученный при окислении I комплексом CrO_3-пиридин $\Delta^{8a(9)}$-2β, 4b-диметил-2-металлил-4-кето-7-этилендиокси-1β-формилметилдодекагидрофенантрен (III) действием OsO_4 с последующей обработкой образующегося гликоля HJO_4 переводили в $\Delta^{8a(9)}$-2β, 4b-диметил-2-ацетонил-4-кето-7-этилендиокси-1β-формилметилдодекагидрофенантрен (IV). Последний при циклизации под влиянием щелочи дал *dl*-$\Delta^{5,16}$-3-этилендиоксипрегнадиендион-11,20 (V), из которого селективным гидрированием был получен II. К 190 *мл* пиридина добавляют 19 *г* CrO_3 и затем р-р 15,96 *г* I в 160 *мл* пиридина, через 12 час. при 20° смесь выливают в воду и экстрагируют эфиром. Эфирный р-р (A) встряхивают с 100 *мл* 0,5 н. KOH и 100 *мл* воды; полученный щел. р-р промывают эфиром, подкисляют 8 *мл* 5 н. H_2SO_4 и избытком NaH_2PO_4 и экстрагируют $CHCl_3$, получают $\Delta^{8a(9)}$-2β,4b-диметил-2-металлил-4-кето-7-этилендиокси-1β-карбоксиметилдодекагидрофенантрен, выход 13,4%, т. пл. 215—216° (из этилацетата); метиловый эфир, т. пл. 140—141° (из эф.). Из р-ра A получают III, выход 51%, т. пл. 148—150° (из бзл.-эф.). Маточные р-ры от III хроматографируют на Al_2O_3 и получают дополнительно III, выход 17%, и $\Delta^{8a(9)}$-2β,4b-диметил-2-металлил-4-кето-7-этилендиокси-1β-(2-оксиэтил)-додекагидрофенантрен, выход 9,8%, т. пл. 119—120° (из эф.). Р-р 10,47 *г* III в 50 *мл* C_6H_6 и 100 *мл* эфира обрабатывают 7,5 *г* OsO_4, через 1,5 часа (20°) осадок растворяют добавлением 450 *мл* спирта и встряхивают смесь с р-ром 45 *г* Na_2SO_3 в 305 *мл* воды. Добавляют 500 *мл* спирта, осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают в вакууме, разбавляют водой, образующийся осадок объединяют с первым и получают гликоль, выход 83%, т. пл. 171—175° (из хлф.-эф.), и неизмененный III, выход 9%, т. пл. 139—147°. Р-р 9,41 *г* гликоля в 70 *мл* тетрагидрофурана и 23 *мл* пиридина обрабатывают р-ром 7,15 *г* HJO_4 в 45 *мл* воды, через 35 мин. (20°) смесь разбавляют водой, тетрагидрофуран отгоняют и получают IV, выход 98%, т. пл. 131—133° (из бзл.-эф. и эф.). От суспензии 7,68 *г* IV в 1 *л* воды, содержащей 25 *г* KOH, отгоняют для удаления кислорода 50 *мл* р-рителя, кипятят смесь в вакууме (50—80°, 12 час.) и экстрагируют $CHCl_3$. Из экстракта (после хроматографирования на Al_2O_3) получают V, выход 73%, т. пл. 194—197° (из сп.-CH_3OH); 195—197° (из эф.). 182 *мг* V в 50 *мл* C_6H_6 гидрируют с 300 *мг* 5%-ного Pd/$BaCO_3$ (3 *ат*, 4 часа, 20°) и получают II, выход 86%, т. пл. 181—183° (из сп.). Сообщение XI см. РЖХим, 1955, 55208. М. Б.

32587. 4,4-диметилстероиды. Часть I. 4,4-Диметилкальциферол. Кули, Эллис, Петров (4 : 4-dimethyl steroids. Part I. 4 : 4-dimethylcalciferol. Cooley G., Ellis B., Petrow V.), J. Chem. Soc., 1955, Sept., 2998—3001 (англ.)

4,4-Диметилстероиды, представляющие интерес для изучения механизма биосинтеза стероидов, синтезированы исходя из эргостерина, превращенного по ранее описанному методу в изоэргостерон (I) и эргостерон (II). В то время как I не метилируется под действием *трет*-C_4H_9OK и CH_3J, II в этих условиях легко образует 4,4-диметил-$\Delta^{5,7,22}$-эргостатриенон-3 (III), восстановленный в 4,4-диметилэргостерин (IV). При облучении УФ-светом IV дает 4,4-диметилкальциферол (V). Окисление V CrO_3 приводит к неидентифицированному альдегиду $C_{19}H_{33}O$ (VI), возможно идентичному продукту, полученному ранее (Windaus, Thiele, Liebigs Ann. Chem., 1936, **521**, 160). УФ-облучение III приводит к продукту (VII), которому авторы на основании его УФ-спектра приписывают строение 4,4-диметилкальциферона. 28,5 *г* II растворяют (в атмосфере N_2) в р-ре бутилата K (из 10,9 *г* K в 350 *мл* *трет*-C_4H_9OH), добавляют 35 *мл* CH_3J (0°), перемешивают 2,5 часа при 20° в атмосфере N_2 и после обработки получают III, выход 74%, т. пл. 167—168° (из ацетона), $[\alpha]_D^{24}$ —37° (*c* 0,75); семикарбазон, т. пл. 259° (из $CHCl_3$=CH_3OH). При проведении той же р-ции с I (1,51 *г*) в последующем хроматографировании на Al_2O_3 наряду с неизмененным I выделяют 20 *мг* неидентифицированного в-ва, т. пл. 124° (из ацетона). Р-р 9,2 *г* III в 1,4 *л* эфира добавляют (0°, 1,5 часа) к суспензии 6 *г* $LiAlH_4$ в 500 *мл* эфира, перемешивают 15 мин. при 20° и кипятят 2 часа; после обработки выделяют IV, выход 89%, т. пл. 181° (из сп.), $[\alpha]_D^{25}$ —171,5° (*c* 0,76); ацетат, т. пл. 173—174° (из сп.), $[\alpha]_D^{25}$ —108° (*c* 0,64); 3,5-динитробензоат, т. пл. 196—199° (из ацетона), $[\alpha]_D^{23}$ —47° (*c* 1,11). Суспензию 33,5 *г* IV в 6,5 *л* спирта в атмосфере N_2 освещают 1 час Hg-лампой, р-ритель удаляют, остаток при обработке 3,5-динитробензоилхлоридом в пиридине (0°, затем 20 мин. при 20°) дает 3,5-динитробензоат V (VIII), выход 5,7 *г*, т. пл. 132—135° (из ацетона), $[\alpha]_D^{23}$ + 99° (*c* 0,84). Гидролиз (20°, 5 мин.) 5 *г* VIII в 10 *мл* C_6H_6 с 8,3 *мл* р-ра CH_3ONa (из 700 *мг* Na в 23 *мл* CH_3OH, разбавление 1,5 *мл* воды) приводит к V, выход 2 *г*, т. пл. 122—124° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{25}$ +85° (*c* 1,01; в сп.). К 550 *мг* V в 30 *мл* лед. CH_3COOH добавляют (1 час) р-р 250 *мг* CrO_3 в 1 *мл* 75%-ной CH_3COOH. Смесь выдерживают 3 часа при 20° и после обработки продукта р-ции (530 *мг*) ацетатом семикарбазида (IX) получают небольшое кол-во семикарбазона VI, т. пл. 199°. Суспензию 30 *г* III в 6 *л* спирта освещают 1 час в атмосфере N_2 Hg-лампой, продукт р-ции (6,9 *г*) обрабатывают IX (кипячение 1,5 часа в спирт. р-ре) и выделяют семикарбазон VII (X), выход 420 *мг*, т. пл. 205° (из сп.), $[\alpha]_D^{20}$ +29° (*c* 0,72). 400 *мг* X в 4 *мл* лед. CH_3COOH обрабатывают при нагревании р-ром 110 *мг* $CH_3COCOOH$ и 145 *мг* безводн. CH_3COONa в 1 *мл* CH_3COOH, кипятят 10 мин., добавляют воду до помутнения, кипятят 50 мин. и выделяют некристаллич. продукт с $\lambda_{макс}$ 269—270 *мμ*, дает 2,4-динитрофенилгидразон. $[\alpha]_D$ определены в $CHCl_3$. Приведены данные УФ-спектров III, IV, V и VII и кривые УФ-спектров IV и V. Л. Б.

32588. Псевдохолестерин. I. Приготовление и конфигурация. Питерсен, Чжень (Pseudocholesterol. I. Preparation and configuration. Petersen Quentin R., Chen C. T.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2557—2559 (англ.)

Установлено, что псевдохолестерин (I) является Δ^5-холестенолом-7β. β-Конфигурация 7OH-группы в I доказана превращением I в известный бензоат Δ^4-холестенол-7β-она-3 (II). Обработка 10 *г* ацетата 7-кетохолестерина HCl (к-той) в абс. C_2H_5OH (80°, 20 мин.) приводит к 8,6 *г* $\Delta^{3,5}$-холестадиенона-7, т. пл. 113—114° (из сп.), $[\alpha]_D^{28}$ —305° (*c* 2,4), который при восстановлении Na в *изо*-C_3H_7OH (5 час.) дает неочищ. I; бензоат, т. пл. 158—160° (из эф.-CH_3OH), $[\alpha]_D^{26}$ +94° (*c* 0,558). Омылением бензоата I (спирт. р-р KOH, 80°, 5 час.) получают I, т. пл. 122,5—124° (из водн. ацетона), $[\alpha]_D^{26}$ +90° (*c* 0,628); ацетат I, т. пл. 96—97°, $[\alpha]_D^{27}$ +78° (*c* 2,200); тозилат I, т. пл. 125,5—126° (разл.; из

водн. ацетона), $[\alpha]_D^{27}$ +27,6°. 13,4 *г* бензоата **I** окислены при помощи CrO_3 в лед. CH_3COOH (52—54°, 30 мин.) в 1,2 *г* **II**, т. пл. 165—167°, $[\alpha]_D^{28}$ +79° (*с* 1,368). При попытке окислить 1 *г* **II** по Оппенауеру с *изо*-$(C_3H_7O)_3Al$ в циклогексаноне (1 час) выделено 80 *мг* $\Delta^{5,7}$-холестадиенона-3. $[\alpha]_D$ определены в $CHCl_3$. А. К.

32589. Стероиды и вальденовское обращение. Часть XXVI. Δ^5-4β-метоксихолестен, Δ^4-6β-метоксихолестен и родственные соединения. Джонс, Льюис, Шоппи, Соммерс (Steroids and Walden inversion. Part XXVI. 4β-methoxycholest-5-ene, 6β-methoxycholest-4-ene and related compounds. Jones D. N., Lewis J. R., Shoppee C. W., Summers G. H. R.), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2876—2887 (англ.)

Описан синтез Δ^5-4β-метоксихолестена (**I**) и Δ^4-6β-метоксихолестена (**II**) действием на соответствующие оксисоединения «молекулярного» камня и CH_3J и доказана идентичность **I** и **II** с продуктами, выделенными ранее при метанолизе *п*-толуолсульфоната эпихолестерина (РЖХим, 1953, 3106). Окисление Δ^4-холестена (**III**) с помощью HCOOOH или CH_3COOOH и последующий щел. гидролиз приводят к холестандиолу-4β,5 (**IV**),4-моноацетат которого дегидратируется в ацетат (**V**) Δ^5-холестенола-4β (**VI**). Метилирование **VI** с помощью CH_3J приводит к **I**. Гидрирование **V** или **VI** с Pt в этилацетате или в спирте сопровождается гидрогенолизом и приводит к холестану (**VII**), в то время как при гидрировании **VI** с Pt в диоксане получен неидентифицированный углеводород, т. пл. 66°, $[\alpha]_D$ +1°. При гидроксилировании с OsO_4 **III** дает холестандиол-4α,5 (**VIII**), 4-моноацетат которого дегидратируется в ацетат (**IX**) Δ^5-холестенол-4α (**X**). При 100° **IX** в отличие от **V** отщепляет CH_3COOH с образованием $\Delta^{3,5}$-холестадиена (**XI**). Аналогичное превращение **V** удается осуществить упариванием эфирного р-ра **V** в присутствии HCl. При окислении N-бромсукцинимидом **IV** дает холестанол-5-он-4 (**XII**), который при восстановлении $LiAlH_4$ превращается в **IV**, а при обработке *н* C_3H_7ONa образует смесь **VIII** и холестанола-4α (**XIII**). Окислением **XIII** с CrO_3 синтезируют холестанон-4 (**XIV**), образующий при восстановлении $LiAlH_4$ смесь холестанола-4β (**XV**) (88%) и **XIII** (7%). Дегидратация **XII** приводит к Δ^5-холестенону-4 (**XVI**), восстанавливающемуся при гидрировании со скелетным Ni в **XIV**, а под влиянием $LiAlH_4$ — в **X**. При гидроксилировании с HCOOOH Δ^5-холестен (**XVII**) дает холестандиол-5,6β (**XVIII**), 6-моноацетат которого дегидратируется в ацетат (**XIX**) Δ^4-холестенола-6β (**XX**). При 100° **XIX** не изменяется, а при упаривании его эфирного р-ра в присутствии HCl дает CH_3COOH и $\Delta^{4,6}$-холестадиен (**XXI**). **XIX** не эпимеризуется под влиянием HCl в $CHCl_3$ в присутствии спирта и не омыляется при нагревании с KOH в CH_3OH. Метилирование **XX** приводит к **II**, превращающемуся при каталитич. гидрировании в метиловый эфир (**XXII**) копростанола-6β (**XXIII**), полученного также каталитич. гидрированием **XX**. Конфигурация **XXIII** доказана его синтезом из 6-ацетата копростандиола-3β,6β (**XXIV**), образующего при окислении с CrO_3 копростанол-6β-он-3 (**XXV**), восстановление которого по Кижнеру приводит к **XXIII**. Окислением **XXIII** с CrO_3 получают копростанон-6 (**XXVI**), изомеризующийся в кислой или щел. среде или при контакте с влажной Al_2O_3 в холестанон-6 (**XXVII**). Взаимодействие **XXIII** с $SOCl_2$ в пиридине приводит к 6ξ-хлоркопростану (**XXVIII**), восстанавливающемуся под влиянием Na в $C_5H_{11}OH$ в копростан (**XXIX**). При гидроксилировании с OsO_4 **XVII** дает холестандиол-5,6α (**XXX**), моноацетат которого дегидратируется в ацетат (**XXXI**) Δ^4-холестенола-6α (**XXXII**), полученного также восстановлением Δ^4-холестенона-6 (**XXXIII**) с помощью $LiAlH_4$. **XXXI** не изменяется при нагревании, а в кислой среде превращается в **XI**, образующийся также при обработке **XXXII** CH_3J и K в кипящем C_6H_6. Каталитич. гидрирование **XXXII** приводит к смеси **VII** и копростанола-6α (**XXXIV**), структура которого доказана окислением (с CrO_3) в **XXVI**. При обработке $SOCl_2$ в пиридине **XXXIV** в отличие от **XXIV** не хлорируется, а дегидратируется, превращаясь в **XVII** (наряду с сульфитом **XXXIV**). При окислении с N-бромсукцинимидом **XVIII** дает холестанол-5-он-6 (**XXXV**), восстанавливающийся под влиянием Na в *н*-C_3H_7OH в смесь **XXX**, холестанола-6α (**XXXVI**) и копростандиола-5,6α (**XXXVII**), который при окислении с CrO_3 дает копростанол-5-он-6 (**XXXVIII**). Восстановление **XXXV** $LiAlH_4$ приводит только к **XVIII**. Поскольку **XXXVII** так же как и **XXX** дегидратируется в **XXXII**, эпимеры **XXXVII** и **XXX** отличаются только ориентацией 5-гидроксила. Восстановление **XXXV** и **XXXVIII** Na и спиртом в жидком NH_3 приводит соответственно к **XXX** и **XXXVII**. При кипячении с Na в *н*-C_3H_7OH **XXX** и холестанол-5 не изменяются. Поэтому превращение **XXXV** в **XXXVII** проходит не через промежуточное образование **XXX**, а сопровождается, вероятно, временным разрывом связи $C_{(5)}-C_{(4)}$ или $C_{(5)}-C_{(10)}$. К смеси 6,6 *г* **III**, 105 *мл* 98%-ной HCOOH и 10 *мл* C_6H_6 добавляют 12 *мл* H_2O_2 (30—45°, 6 час.). Р-р вливают в воду, экстрагируют эфиром, остаток эфирного экстракта кипятят 2,5 часа со 100 *мл* 5%-ного р-ра KOH в CH_3OH и продукт р-ции хроматографируют (в пентане на Al_2O_3). Пентаном вымывают 1,8 *г* **III**, а смесью эфир-C_6H_6 (1 : 1) — **IV**, т. пл. 171—172° (из ацетона), $[\alpha]_D$ +27° (*с* 1,9); 4-моноацетат, т. пл. 175—176° (из ацетона), $[\alpha]_D$ +38° (*с* 1,5); диацетат, т. пл. 147—148° (из водн. ацетона), $[\alpha]_D$ +60° (*с* 1,7). 150 *мг* 4-моноацетата **IV** при обработке $SOCl_2$ (0,5 *мл*) в пиридине (0°) и хроматографировании продукта р-ции на Al_2O_3 (вымывание C_6H_6-пентаном, 1 : 4) дают **V**, т. пл. 108° (из ацетона-CH_3OH), $[\alpha]_D$ —70° (*с* 1,1). Р-р 350 *мг* 4-моноацетата **IV** в эфире кипятят 30 мин. с 400 *мг* $LiAlH_4$ и выделяют **VI**, т. пл. 132° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ —59° (*с* 0,44). 150 *мг* **VI** нагревают 1 час с ~100 *мг* K в 25 *мл* C_6H_6 и затем 3 часа с 5 *мл* CH_3J, продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3, пентаном вымывают **I**, т. пл. 65° (из ацетона), $[\alpha]_D$ —68° (*с* 0,5). При гидрировании с PtO_2 в этилацетате 70 *мг* ацетата **VI** дают **VII**, выход 68 *мг*, т. пл. 77—78° (из ацетона). **VII** получают также гидрированием **VI** в спирте (15 *мл*), содержащем 1 *мл* 98%-ной HCOOH. 1 *г* **III** обрабатывают (2,5 дня) р-ром 1 *г* OsO_4 в 25 *мл* эфира, содержащем 2 *мл* пиридина, затем добавляют 1,4 *г* $LiAlH_4$ и кипятят р-р 2 часа. Продукт р-ции хроматографируют (в пентане) на Al_2O_3; пентаном вымывают 550 *мг* **III**, а смесью эфир-C_6H_6 (3 : 7) — 50 *мг* **VIII**, т. пл. 135°, $[\alpha]_D$ +14° (*с* 0,83); 4-моноацетат, т. пл. 149° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ +35° (*с* 1,28). 420 *мг* 4-моноацетата **VIII** обрабатывают 1 *мл* $SOCl_2$ в 10 *мл* пиридина (0°, 30 мин.) и выделяют **IX**, т. пл. 123° (из ацетона), $[\alpha]_D$ —27° (*с* 0,65). Нагревание 150 *мг* **IX** (100°, 10 мин.) сопровождается выделением CH_3COOH. Остаток хроматографируют (в пентане) на Al_2O_3, пентаном вымывают **XI**, выход 70 *мг*, т. пл. 77° (из ацетона), а смесью C_6H_6-пентан (1 : 9) выделяют исходный **IX** (69 *мг*). **IX** получают также при кипячении 275 *мг* **VIII** с 2 *мл* CH_3COCl и 2 *мл* диметиланилина в 15 *мл* $CHCl_3$. При обработке $LiAlH_4$ в эфире 150 *мг* **IX** гидролизуется в **X**, выход 120 *мг*, т. пл. 144—145° (из ацетона), $[\alpha]_D$ —50° (*с* 0,55). 41 *мг* **XVI**

при восстановлении $LiAlH_4$ (60 мг) в 20 мл эфира (0,5 часа) дают **X**, выход 40 мг. Метилирование **X** приводит к метиловому эфиру **X**, т. пл. 86° (из эф.-CH_3OH). 50 мг **X** в этилацетате гидрируют с PtO_2 до **XIII**, т. пл. 188°—189° (из ацетона). Р-р 3 г **IV** в смеси эфира (65 мл), CH_3OH (12 мл) и воды (11 мл) обрабатывают 2 г N-бромсукцинимида (40 мин.) и получают **XII**, т. пл. 159° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ +55° (*c* 1,4). 25 мг **XII** восстанавливают $LiAlH_4$ (50 мг) в эфире при 15° до **IV**, выход 25 мг. Добавляют 7 г Na к р-ру 1,4 г **XII** в 100 мл кипящего *н*-C_3H_7OH, смесь кипятят 3 часа и после обработки выделяют **XIII**, выход 790 мг, и **VIII**, выход 376 мг. 150 мг **XIII** в 40 мл CH_3COOH окисляют CrO_3 (300 мг) в 90%-ной CH_3COOH (20°, 48 час.) до **XIV**, т. пл. 96° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ +27° (*c* 0,6). 308 мг **XIV** в эфире восстанавливают с помощью 107 мг $LiAlH_4$ (15°, 1 час). Продукт р-ции хроматографируют (в пентане) на Al_2O_3. Пентаном вымывают 9 мг **XIV**, бензолом — 265 мг **XV**, т. пл 135° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ +31° (*c* 0,9), а смесью эфир-C_6H_6 (1 : 4) — 22 мг **XIII**. 150 мг **XII** в 5 мл пиридина обрабатывают при 0° 0,5 мл $SOCl_2$ и смесь выдерживают 30 мин. при 20°. После обработки и хроматографирования на Al_2O_3 получают **XVI**, т. пл. 111° (из ацетона), $[\alpha]_D$ —34° (*c* 0,54), $\lambda_{макс}$ 242 мμ (lg ε 3,85). При гидроксилировании **XVII** с HCOOOH в ранее указанных условиях (Reich и др., J. Organ. Chem., 1951, 16, 1753) получают **XVIII**, т. пл. 60 и 125° (из водн. сп.), $[\alpha]_D$ —3° (*c* 0,9), 6-моноацетат, т. пл. 112—114°; диацетат, т. пл. 76° (из ацетона), $[\alpha]_D$ —33° (*c* 0,9). Обработка 6-моноацетата **XVIII** (1 г) $SOCl_2$ в пиридине (в условиях синтеза **XVI**) приводит к **XIX**, т. пл. 76—77° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ +74° (*c* 0,9), образующему при гидролизе под влиянием $LiAlH_4$ в эфире **XX**, т. пл. 86—87° (из ацетона, $[\alpha]_D$ +62° (*c* 0,9). В условиях образования **I** из **VI** 216 мг **XX** дают **II**, т. пл. 97—98°, $[\alpha]_D$ +83° (*c* 0,7). 77 мг **II** в 10 мл этилацетата гидрируют с с 62 мг PtO_2, продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3 и пентаном вымывают 7 мг **VII** и 67 мг **XXII**, т. пл. 64—65° (из ацетона), $[\alpha]_D$ +9°; +11° (*c* 0,4; 0,6). Метилирование холестанола-6β (106 мг) действием K и CH_3J в кипящем C_6H_6 приводит к 6β-метоксихолестану, выход 40 мг, т. пл. 52 и 77° (из ацетона), $[\alpha]_D$ +14° (*c* 1,7). 750 мг **XX** гидрируют с 100 мг PtO_2 в 20 мл этилацетата, содержащего $< 1\%$ 60%-ной $HClO_4$ и продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Пентаном вымывают 300 мг **VII**, а смесью эфир-C_6H_6 (1 : 4) — 375 мг **XXIII**, $[\alpha]_D$ +21° (*c* 1,1) (не кристаллизуется); ацетат, т. пл. 109—111° (из ацетона-CH_3OH), $[\alpha]_D$ +22° (*c* 0,55), ИК-спектр 1730, 1242 $см^{-1}$. В тех же условиях из **XIX** (170 мг) получают 30 мг **VII** и 135 мг ацетата **XXIII**. 2 г диацетата копростандиола-3β,6β, т. пл. 137—139°, $[\alpha]_D$ +13°, кипятят 2 часа с 5 г KOH в 750 мл CH_3OH. После обработки выделяют 530 мг копростандиола-3β,6β (**XXXIX**), т. пл. 198—200° (из C_6H_6-пентана). Маточный р-р хроматографируют на Al_2O_3; $CHCl_3$ вымывают 1,13 мг **XXIV**, т. пл. 144° (из ацетона), $[\alpha]_D$ +11° (*c* 0,9), а CH_3OH —200 мг **XXXIX**. 1 г **XXIV** в CH_3COOH окисляют CrO_3 до **XXV**, т. пл. 113—115° (из сп.), $[\alpha]_D$ +20° (*c* 2,57). 300 мг **XXV**, 1 мл NH_2NH_2, 600 мг KOH и 25 мл спирта кипятят 30 мин., добавляют CH_2OHCH_2OH (20 мл), отгоняют водн. спирт и кипятят остаток 3 часа при 196°. Р-р продукта р-ции в пентане хроматографируют на Al_2O_3 и C_6H_6 вымывают масло (211 мг), которое обрабатывают реактивом Т Жирара (200 мг) в 25 мл смеси спирта с CH_3COOH (9 : 1) (кипячение 30 мин.). Некетонную фракцию хроматографируют (в пентане) на Al_2O_3; пентаном вымывают 18 мг неидентифицированного масла, а смесью C_6H_6-пентан — 180 мг **XXIII** (в виде масла). 420 мг **XXIII** в 15 мл CH_3COOH окисляют 9 мл 2%-ного р-ра CrO_3 в CH_3COOH (20°, 18 час.) до **XXVI**, выход 390 мг, т. пл. 133° (из ацетона), $[\alpha]_D$ —44° (*c* 1,05), ИК-спектр 1705 $см^{-1}$. При восстановлении с $LiAlH_4$ в эфире и последующем ацетилировании **XXVI** дает ацетат **XXIII**. 20 мг **XXVI** кипятят 30 мин. с 5 мл 1,5%-ного р-ра KOH в CH_3OH. После нейтр-ции CO_2 и обработки выделяют **XXVII**, т. пл. 95—96° (из ацетона), $[\alpha]_D$ —2°. **XXVII** получают также кипячением (30 мин.) 20 мг **XXVI** с 1 мл CH_3COOH, содержащей 1 каплю конц. HCl. 100 мг **XXIII** в 10 мл пиридина обрабатывают при 0° 0,5 мл $SOCl_2$, смесь выдерживают 30 мин. при 20° и после обработки и фильтрования продукта р-ции (в пентане) через Al_2O_3 получают **XXVIII**, т. пл. 85° (из ацетона), $[\alpha]_D$ —59° (*c* 1,2). К р-ру 80 мг **XXVIII** в 25 мл $C_5H_{11}OH$ добавляют 1 г Na, выдерживают смесь 3 часа и выделяют **XXIX**, т. пл. 70—71°. 1,03 г **XVII** в 50 мл эфира обрабатывают 1 г OsO_4 в 10 мл эфира и 2 мл пиридина (20°, 63 часа), эфир удаляют и остаток кипятят 3 часа с водно-спиртовым р-ром Na_2SO_3. Р-р фильтруют через активированный уголь, упаривают досуха и встряхивают с эфиром и 3 н. NaOH, содержащим маннит. Из эфирного слоя выделяют **XXX**, выход 950 мг, т. пл. 180—181° (из ацетона), $[\alpha]_D$ +15° (*c* 1,0), 6-моноацетат, т. пл. 117—118° (из ацетона-CH_3OH), $[\alpha]_D$ +24° (*c* 1,0); диацетат, масло, $[\alpha]_D$ +43° (*c* 0,9). В условиях получения **XVI** из **XII** 346 мг 6-моноацетата **XXX** дают **XXXI**, выход 310 мг, т. пл. 95—98° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ +78,5° (*c* 0,5). Гидролиз 410 мг **XXXI** (5%-ный KOH в CH_3OH, кипячение 1 час) приводит к **XXXII**, выход 390 мг, т. пл. 139—140° (из ацетона), $[\alpha]_D$ +64° (*c* 0,55). Гидролиз **XXXI** осуществлен также при обработке **XXXI** $LiAlH_4$ в эфире (36°, 2 часа). 120 мг **XXXIII** в 20 мл эфира восстанавливают $LiAlH_4$ (36°, 30 мин.) до **XXXII**, выход 110 мг. При действии K и CH_3J в кипящем C_6H_6 в атмосфере N_2 64 мг **XXXII** дают **XI**, выход 40 мг. Р-р 175 мг **XXXII** в C_6H_6 обрабатывают K при 35°, добавляют 5 мл CH_3J, смесь встряхивают 3 часа при 35° и продукт хроматографируют на Al_2O_3. Пентаном вымывают 29 мг **XI**, а смесью C_6H_6-пентан (1 : 9) —35 мг некристаллич. метилового эфира **XXXII**, $[\alpha]_D$ +20° (*c* 1,16); при 70° разлагается с образованием **XI**. 225 мг **XXXII** гидрируют с 55 мг PtO_2 в 21 мл этилацетата, содержащего 1 каплю 60%-ной $HClO_4$ и продукт хроматографируют на Al_2O_3. Пентаном вымывают 15 мг **VII**, а смесью эфир-C_6H_6 (1 : 9) — некристаллич. **XXXIV**, $[\alpha]_D$ +18°. Аналогично 68 мг **XXXI** дают 9 мг **VII** и 56 мг ацетата **XXXIV**, масло, $[\alpha]_D$ +23°. Обработка 150 мг **XXXIV** $SOCl_2$ в пиридине в условиях образования **XVI** из **XII** приводит к **XVII** (37 мг) и неидентифицированному маслу (вероятно, сульфит **XXXIV**). В аналогичных условиях 1,07 г **XXXV** дают **XXXIII**, выход 450 мг, т. пл. 106—108° (из ацетона-CH_3OH). К р-ру 1,1 г **XXXV** в 90 мл кипящего *н*-C_3H_7OH добавляют 7 г Na, смесь кипятят 4 часа и продукт хроматографируют на Al_2O_3. Смесью C_6H_6-пентан (1 : 1) вымывают 283 мг **XXXVI**, т. пл. 130° (из ацетона), $[\alpha]_D$ +37°; ацетат, т. пл. 78—79°, $[\alpha]_D$ +74° (*c* 0,6); вымыванием смесью эфир-C_6H_6 (1 : 1) выделяют **XXX**, 6-моноацетат, т. пл. 117—118° (из ацетона-CH_3OH), а эфиром вымывают **XXXVII**, т. пл. 141—142° (из ацетона), $[\alpha]_D$ +31° (*c* 0,8); 6-моноацетат, $[\alpha]_D$ +33° (не кристаллизуется).

35 *мг* **XXXVII** окисляют 20 *мг* CrO_3 в CH_3COOH (20°, 12 час.) до **XXXVIII**, т. пл. 102—103° (из ацетона), $[\alpha]_D$ —18° (*с* 0,6). Р-р 6-моноацетата **XXXVII** (97 *мг*) в пиридине обрабатывают $SOCl_2$ (0,25 *мл*) при 0°, смесь выдерживают 30 мин. при 20°, продукт хроматографируют на Al_2O_3 и пентаном вымывают **XXXI**. УФ-спектры сняты в спирте, ИК-спектры — в CS_2; $[\alpha]_D$ определены в $CHCl_3$. Сообщение XXV см. РЖХим., 1956, 29127. Л. Б.

32590. Стероиды. LXIII. Синтез Δ^4-19-норпрегнентриол-11 β, 17 α, 21-диона-3,20 (19-норгидрокортизона) и родственных 19-норкортикостероидов. Цаффарони, Ринголд, Розенкранц, Зондхеймер, Томас, Дьерасси (Steroids. LXIII. Synthesis of Δ^4-19-norpregnene-11β, 17 α, 21-triol-3,20 dione (19-norhydrocortisone) and related 19-noradrenal hormones. Zaffaroni A., Ringold H. J., Rosenkranz G., Sondheimer Franz, Thomas G. H., Djerassi Carl), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 23, 6210—6211 (англ.)

Описан синтез 19-норгидрокортизона (**I**), 19-нор-17α-оксипрогестерона (**II**), 19-норкортизона (**III**) и 19-норкортикостерона (**IV**). Окислением 3-окси-17-ацетилэстратетраена-1, 3, 5, 16 (Djerassi C. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1523) в H_2O_2 получена соответствующая 16α, 17α-окись, т. пл. 234—236°, $[\alpha]_D^{20}+124°$, превращенная в метиловый эфир, т. пл. 141—144°, образующий при действии HBr и каталитич. дебромировании 3-метокси-17α-окси-17-ацетил-1,3,5-эстратриен (**V**), т. пл. 150—152°, $[\alpha]_D^{20}+45°$. 20-циклоэтиленкеталь **V**, т. пл. 124—126°, $[\alpha]_D^{20}+43°$, дает при восстановлении Na и спиртом в жидком NH_3 и последующем кислотном гидролизе **II**, т. пл. 204—206°, $[\alpha]_D^{20}+41°$, образующий при микробиологич. окислении (РЖХим, 1956, 13019) Δ^4-19-норпрегнендиол-17α, 21-дион-3,20 (**VI**), т. пл. 178—180°; 21-моноацетат, т. пл. 241—243°, $[\alpha]_D^{20}+90°$. Инкубация **II** или **VI** с гомогенатами надпочечников приводит к **I**, т. пл. 255—257°, $[\alpha]_D^{20}+112°$ (в CH_3OH). При окислении посредством CrO_3 **I** дает **III**, т. пл. 230—232°, 11-положение OH-группы в **I** доказано путем его окисления висмутатом Na в Δ^4-19-норандростенол-11 β-дион-3,17 (**VII**), т. пл. 193—197°. Дегидратация **VII** с помощью *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в C_6H_6 дает масло, состоящее, судя по его УФ- и ИК-спектрам, преимущественно из $\Delta^{4,9(10)}$-19-норандростадиендиона-3,17. β-Ориентация OH-группы в **I** подтверждена методом сравнения разностей мол. вращений. При инкубации 19-норпрогестерона и 19-нордезоксикортикостерона с гомогенатами надпочечников получен **IV**, т. пл. 195—197°, $[\alpha]_D^{20}+155°$ (в сп.), $[\alpha]_D$ определены в $CHCl_3$, исключения оговорены. Приведены данные ИК- или УФ-спектров для **I**—**IV**, **VI** и **VII**. Сообщение LXII см. РЖХим, 1956, 946. Л. Б.

32591. Стероиды. LXIV. Восстановление Δ^1- и Δ^4-двойной связи с помощью $NaBH_4$. Зондхеймер, Веласко, Батрес, Розенкранц (Steroids. LXIV. Reduction of Δ^1-and of Δ^4-double bonds with sodium borohydride. Sondheimer Franz, Velasco M., Miss Batres E., Rosenkranz G.), Chemistry and Industry, 1954, № 48, 1482—1483 (англ.)

Исследовано восстановление Δ^1 и Δ^4-двойной связи с помощью $NaBH_4$. При восстановлении $\Delta^{1,4,6}$-андростатриендиона-3,17 (**I**) с помощью $NaBH_4$ или $LiAlH_4$ получается продукт с $\lambda_{макс}$ 232, 240 и 248 *мμ*, что отвечает $\Delta^{4,6}$-диену. При окислении последнего MnO_2 образуется $\Delta^{4,6}$-андростадиенол-17 β-он-3 (**II**), выход 40%, т. пл. 208—210° $[\alpha]_D^{20}+76°$ (хлф.), $\lambda_{макс}$ 284 *мμ* (lg ε 4,45). Аналогично восстановление ацетата $\Delta^{1,4,6}$-андростатриенол-17 β-она-3 с помощью $NaBH_4$ приводит к $\Delta^{4,6}$-андростадиендиолу-3,17 β, который при окислении MnO_2 превращается с выходом 42% в **II**. $\Delta^{1,4}$-андростадиендион-3,17 при обработке $NaBH_4$ (20°, водн. метанол) дает смесь диолов, из которой при окислении MnO_2 получен тестостерон. На примере Δ^4-андростендиона-3,17, (**III**) показано, что $NaBH_4$ (в противоположность $LiAlH_4$) восстанавливает частично Δ^4-двойную связь. При восстановлении **III** $NaBH_4$ с последующим окислением MnO_2 образуется смесь продуктов с $\lambda_{макс}$ 240 *мμ* (lg ε 4,09), из которой при хроматографировании выделен кроме тестостерона соответствующий диол, строение которого доказано окислением CrO_3 в андростандион-3,17. Таким образом, при восстановлении Δ^4-двойной связи образуются соединения с 5α-конфигурацией. С. А.

32592. Стероиды. LXV. Синтез андростерона. Ириарте, Розенкранц, Зондхеймер (Steroids. LXV. A synthesis of androsterone. Iriarte J., Rosenkranz G., Sondheimer F.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 4, 542—545 (англ.)

Исходя из эпиандростерона (**I**) описан синтез андростерона (**II**) с общим выходом 60%. При ацетолизе 3 β-*n*-толуолсульфоната эпиандростерона (**III**) образуется смесь, состоящая из 54% Δ^2-андростерона-17 (**IV**) и 39% ацетата андростерона (**V**). Последний при омылении дает **II**. С целью превращения **IV** в **II** получен 17-этилендиокси-Δ^2-андростен (**VI**), при окислении которого надбензойной к-той образуется 2α, 3α-оксидо-17-этилендиоксиандростана (**VII**). Восстановление **VII** $LiAlH_4$ приводит к 17-этилендиоксиандростерону (**VIII**), при омылении которого получается **II**. Общий выход **II** исходя из **IV** 55%. Оставляют на 20 час. при 20° смесь 100 *г* **I**, 100 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ и 250 *мл* сухого пиридина, получают **III**, выход 91%, т. пл. 163—164° (разл.), $[\alpha]_D^{20}+46°$ (хлф.), $\nu_{макс}$ 1736 *см*$^{-1}$. Кипятят 5 час. р-р 112,5 *г* **III** и 112,5 *г* безводн. ацетата натрия в 1 *л* CH_3COOH и 100 *мл* $(CH_3CO)_2O$. После хроматографирования на силикагеле выделяют 37,5 *г* **IV**, т. пл. 105—106°, $[\alpha]_D^{20}+146°$ (этанол), $\lambda_{макс}$ 1736 *см*$^{-1}$, и 32,8 *г* **V**, т. пл. 164—165°, $[\alpha]_D+87°$ (сп.), $\nu_{макс}$ 1736 *см*$^{-1}$. Кипячение (3 часа) р-ра 34,1 *г* **V** и 40 *г* K_2CO_3 в 2 *л* CH_3OH и 400 *мл* воды приводит к **II**, выход 97% (или 34%, считая на **I**), т. пл. 184—185°, $[\alpha]_D^{20}+95°$ (сп.), $\lambda_{макс}$ 1736 *см*$^{-1}$. Кипятят 15 час. с постепенной отгонкой воды, смесь 30 *г* **IV**, 0,25 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$, 25 *мл* этиленгликоля, 200 *мл* абс. C_6H_6 и получают **VI**, выход 72%, т. пл. 112—113°, $[\alpha]_D^{20}+25°$ (хлф., содержащий 1 каплю пиридина). Из маточных р-ров после нагревания при 100° (1 час) с 100 *мл* CH_3COOH и 25 *мл* воды выделено 7,4 *г* **IV**. Обрабатывают р-р 25,2 *г* **VI** в 100 *мл* C_6H_6 р-ром 0,09 моля (10% избыток) C_6H_5COOOH в C_6H_6 и оставляют на 12 час. при 20°, получают **VII**, выход 86%, т. пл. 151—152°, $[\alpha]_D^{20}-6°$ (хлф., содержащий 1 каплю пиридина). Р-р 22,7 *г* **VII** в эфире восстанавливают 6 *г* $LiAlH_4$ (20°, 13 час.) в **VIII**, выход 22,4 *г* **VIII**, т. пл. 140—141°, $[\alpha]_D^{20}-16°$ (хлф., содержащий 1 каплю пиридина). Нагревают (1 час, 100°) смесь 22,4 *г* **VIII**, 200 *г* лед. CH_3COOH и 200 *мл* воды. Получают **II**, выход 13,1 *г*. С. А.

32593. Стероиды. LXVI. Микробиологическое гидроксилирование стероидов в положение 21. Цаффарони, Кампилло, Кордоба, Розенкранц (Steroids. LXVI. Microbiological hydro-

xylation of steroids in position 21. Z a f f a r o n i A., C a m p i l l o C. C a s a s., C o r d o b a F., R o s e n k r a n z G.), Experientia, 1955, **11**, № 6, 219 (англ.; рез. нем.)

Описано микробиологич. гидроксилирование производных прегнана в положение 21 с помощью *Aspergillus niger*. При выдерживании прогестерона с *A. niger* в пептонмелассовой среде в течение 96—144 час. получают дезоксикортикостерон, т. пл. 142—143°, $[\alpha]^{20}_D + 185°$ (в сп.). Аналогично получают: из 19-норпрогестерона — 19-нордезоксикортикостерон; из 11-кетопрогестерона — 11-дегидрокортикостерон; из 11 α-оксипрогестерона — 11-эпикортикостерон; из 11 β-оксипрогестерона — кортикостерон; из 6 β-оксипрогестерона — 6 β-оксидезоксикортикостерон; из 14 α-оксипрогестерона — 14 α-оксидезоксикортикостерон. С. А.

32594. Микробиологические превращения стероидов. XIII. Окисление 16α,17α-оксидопрогестерона до 11α-окси-16α, 17α-оксидопрогестерона под влиянием *Rhizopus nigricans* Ehrb. (А. Т. С. С. 6227в). Петерсон, Мейстер, Уэйнтрауб, Рейнек, Эпстейн, Меррей Осборн. (Microbiological transformation of steroids. XIII. Oxygenation of 16α, 17α-oxidoprogesterone to 11α-hydroxy-16α,17α-oxidoprogesterone by *Rhizopus nigricans* Ehrb. (A. T. C. C. 6227b). P e t e r s o n D. H., M e i s t e r P. D., W e i n t r a u b A., R e i n e k e L. M., E p p s t e i n S. H., M u r r a y H. C., O s b o r n H. M. L e i g h), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 16, 4428—4429 (англ.)

При инкубации с плесенью *Rhizopus nigricans* Ehrb. (А. Т. С. С. 6227в) (I) 16α,17α-оксидопрогестерон (II) в результате микробиологич. гидроксилирования превращается в 11α-окси-16α, 17α-оксидопрогестерон (**III**) с выходом 70—75%. При окислении с CrO_3 **III** превращается в 16α, 17α-оксидо-Δ^4-прегнентрион-3,11,20 (**IV**). С $(CH_2OH)_2$ и *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ **III** дает 3,20-*бис*-(этиленкеталь) 16α, 17α-оксидо-Δ^5-прегненол-11α-диона-3,20 (**V**), образующий при восстановлении $LiAlH_4$ и последующем кислом гидролизе 11α, 17α-диоксипрогестерон (**VI**). Ацетат **III** и **VI** оказались идентичным ранее полученным соединениям (РЖХим, 1955, 21309). **I** выращивают 24 часа в 12 *л* питательного р-ра (20 *г/л* церелозы, 20 *г/л* кукурузного экстракта, 10 *г/л* NaCl) при перемешивании и аэрировании (1 *л/мин*). Затем добавляют р-р 3 *г* **II** в 150 *мл* ацетона и продолжают ферментацию в тех же условиях в течение 24 час. Смесь экстрагируют CH_2Cl_2, экстрагированные в-ва обрабатывают эфиром, нерастворимый в эфире остаток очищают переосаждением эфиром из р-ра в CH_2Cl_2 и получают **III**, выход 73,5%, т. пл. 247—249° (из этилацетата), $[\alpha]^{23}_D + 136°$ (*c* 0,82); ацетат, т. пл. 225—226°, $[\alpha]^{23}_D + 113°$ (*c* 0,52). Смесь 60,2 *мг* **III** в 3 *мл* лед. CH_3COOH и р-ра 13,5 *мг* CrO_3 в 0,26 *мл* воды и 3 *мл* лед. CH_3COOH выдерживают 6 час. при 20°. После обработки выделяют **IV**, выход 49,5 *мг*, т. пл. 192,5—194,5° (из ацетона-технич. гексана, затем из CH_3OH или ацетона), $[\alpha]^{23}_D + 250°$ (*c* 0,854). Кипятят 5 час. (с водоотделителем) смесь 800 *мг* **III**, 90 *мл* C_6H_6, 85 *мг* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ и 1 *мл* $(CH_2OH)_2$. После обработки продукт р-ции хроматографируют на флоризиле; смесью ClH_2CCH_2Cl-ацетон (15 : 1 и 12 : 1) вымывают **V**, в выход 269,0 *мг*, т. пл 192,5—193,5° (из этилацетата-эф.), $[\alpha]^{23}_D - 185°$ (*c* 0,829). Р-р 158 *мг* **V** в 15 *мл* C_6H_6 добавляют к р-ру 100 *мг* $LiAlH_4$ в 10 *мл* эфира, смесь кипятят 30 мин., продукт р-ции гидролизуют (2 *мл* 10%-ной H_2SO_4, 15 *мл* CH_3OH, 20°, 12 час.) и выделяют **VI**, выход 85 *мг*, т. пл. 218—220° (из этилацетата и эфира), $[\alpha]_D + 74°$. $[\alpha]_D$ определены в $CHCl_3$. Приведены данные УФ-спектров для **III** и **IV** и ИК-спектра для **V**. Сообщение XII см. РЖХим, 1956, 6923. Л. Б.

32595. Стереохимия стероидных сапогенинов. II. Зиглер, Розен, Шабика (The stereochemistry of steroidal sapogenins. II. Z i e g l e r J. B., R o s e n W. E., S h a b i c a A. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1223—1229 (англ.)

Ранее предполагалось, что неосапогенины (I) отличаются от сапогенинов (II) конфигурацией при $C_{(20)}$ или $C_{(22)}$. Авторами показано, что I отличаются от II конфигурацией при обоих ассиметрич. центрах. При осторожной обработке псевдодиосгенина (**III**) HCl в спирте выделяется неодиосгенин (**IV**). Аналогичная обработка **III** в среде диоксана приводит к диосгенину (**V**) и **IV**, причем последний остается в р-ре. При кипячении с HCl в спирте **IV** превращается в **V**. При обработке $(CH_3CO)_2O$ в присутствии пиридина **IV** дает ацетат **IV**, в отсутствие пиридина образуется диацетат **III**, а в присутствии HCl — ацетат **V**. Авторы считают, что при превращении **III** в **V** промежуточным продуктом является **IV**, который затем под влиянием минер. к-т переходит в **V**. Циклизация **III** в **IV** рассматривается как ионная р-ция *транс*-присоединения к $\Delta^{20(22)}$-двойной связи. **IV** термодинамически менее устойчив, чем **V**, так как в нем 18- и 21-CH_3-группы пространственно затруднены, а 27-CH_3-группа занимает энергетически невыгодное аксиальное положение. Эти же представления приложимы к превращению псевдосарсасапогенина (**VI**) в неосарсасапогенин (**VII**) и сарсасапогенин (**VIII**) и к переходу псевдосмилагенина (**IX**) в неосмилагенин (**X**) и смилагенин (**XI**). 27-CH_3-группа экваториальна в **VII** и аксиальна в **VIII**, тем не менее **VII** менее устойчив, чем **VIII**, из-за пространственной затрудненности метильных групп в положении 18 и 21. При длительной обработке к-тами **VIII** превращается в **XI**, причем 27-CH_3-группа переходит из аксиального в экваториальное положение. На основании описанных превращений авторы заключают, что установленные ранее (РЖХим, 1955, 34565, 5505) абс. конфигурации при $C_{(20)}$ верны для **V**, **VIII** и **XI**, но должны быть обращены в случае **IV**, **VII** и **X**. Изучение ИК-спектров полученных продуктов показывает, что в ряду сапогенинов и изосапогенинов полосы при 920 и 900 $см^{-1}$ соответствуют аксиальному и экваториальному положению 27-CH_3-группы и не связаны с конфигурацией при $C_{(22)}$, как предполагалось ранее. Высказано предположение, что полоса при 1380 $см^{-1}$ в ИК-спектрах **V**, **VIII**, **XI** и их «нео»-аналогов **IV**, **VII** и **X** вызвана взаимодействием 18-

и 21-CH_3 групп. Показано, что в условиях образования дибромсарсасапогенина (**XII**) из ацетата **VIII** ацетат **XI** также дает дибромпроизводное (**XIII**). Суспензию 1 *г* **III** (т. пл. 165—168°, $[\alpha]_D^{25}$ —39°, ИК-спектр 1694 *см*$^{-1}$) в 9 *мл* $(CH_3CO)_2O$, содержащем 3 капли пиридина, нагревают 1 час при 100°, упаривают досуха и получают диацетат **III**, выход 0,79 *г*, т. пл. 98—100° (из *изо*-C_3H_7OH), $[\alpha]_D$ —39°. К р-ру 10 *г* **III** в 300 *мл* спирта добавляют при 20° 3 капли конц. HCl, смесь оставляют на 12 час. и отфильтровывают **IV**, выход 83,5%, т. пл. 199—202° (из сп.), $[\alpha]_D^{26}$ —122°. При аналогичной обработке дипропионат **III** (т. пл. 84,5—85,5°) не изменяется. Р-р 0,6 *г* **IV** в 60 *мл* абс. спирта, содержащего 3 *мл* конц. HCl, кипятят 2 часа, разбавляют водой, оставляют на 12 час. в холодильнике и отфильтровывают **V**, выход 100%, т. пл. 206—211° (из этилацетата). К р-ру 0,6 *г* **III** в 60 *мл* абс. спирта добавляют 3 *мл* конц. HCl, смесь кипятят 2,5 часа, добавляют воду и получают **V**, выход 0,3 *г*. К р-ру 0,2 *г* **III** в 10 *мл* диоксана добавляют 3 капли HCl, смесь выдерживают 30 мин. при 20° и 30 мин. в холодильнике и водой высаживают **V**, выход 0,18 *г*. 0,5 *г* **IV** дают при нагревании (100°, 1 час) с 20 *мл* пиридина и 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ ацетат **IV**, выход 78%, т. пл. 194—196,5° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{23}$ —119°, ИК-спектр 980 (перегиб), 973, 960 *см*$^{-1}$. Р-ция **IV** (0,5 *г*) с $(CH_3CO)_2O$ (50 *мл*) (кипячение 1,5 часа 20°, 12 час.) приводит к диацетату **III**, выход 53%, образующемуся также с выходом 56% при кипячении (1,5 часа) 93 *мг* ацетата **IV** и 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$. К суспензии 0,4 *г* **IV** в 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ добавляют 5 капель конц. HCl, нагревают смесь 1 час при 100°, упаривают в вакууме досуха и выделяют ацетат **V**, выход 39%, т. пл. 189—192°. К р-ру 0,5 *г* **VI** в 50 *мл* CH_3OH добавляют 7 *мл* воды и затем 5 капель конц. HCl и еще 10 *мл* воды, смесь выдерживают 12 час. в холодильнике и выделяют **VII**, выход 0,34 *г*, т. пл. 175—179° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{23}$ +37°. Если не добавлять воду до прибавления к-ты, то **VII** образуется в смеси с **VIII** и не выпадает. 0,1 *г* **VII** в 10 *мл* абс. спирта обрабатывают 0,5 *мл* конц. HCl и кипятят 1,5 часа, при разбавлении водой выпадает **VIII**, т. пл. 195—198°. Аналогично из 0,1 *г* **X** получают **XI**, выход 0,09 *г*, т. пл. 183—186°. К р-ру 2 *г* **IX** в 200 *мл* CH_3OH добавляют 45 *мл* воды и затем 20 капель конц. HCl, через 2,5 часа (20°) отфильтровывают **X**, выход 1,08 *г*, т. пл. 170,5—172° (из CH_3OH). 1,5 *г* **VIII** превращают по ранее описанному методу (Marker R. E., Rohrman E., J. Amer. Chem. Soc., 1939, **61**, 846) в **XI**, выход (неочищ.) 0,7 *г*, ацетат, т. пл. 149—151°. Из 5 *г* ацетата **VIII** получают по методу Дьерасси (Djerassi C. и др., J. Organ Chem., 1951, **16**, 303)**XII**, выход 3,67 *г*, т. пл. 238° (разл., из хлф.-CH_3OH) образующий при омылении (5%-ный р-р KOH в CH_3OH, кипячение 19 час.) **XII**, т. пл. 237°, и при дебромировании Zn в лед. CH_3COOH — исходный ацетат **VIII**. К р-ру 1 *г* ацетата **XI** в 15 *мл* лед. CH_3COOH добавляют 0,35 *мл* Br_2, выдерживают смесь 18 час. при 20° и отфильтровывают **XIII**, выход 79%, т. пл. 217,5—219,5° (разл.) $[\alpha]_D^{21}$ —64°. При бромировании в смеси $CHCl_3$-CH_3COOH **XIII** получают с меньшим выходом, 0,5 *г* **XIII** кипятят 1 час с 3 *г* Zn-пыли в 15 *мл* лед. CH_3COOH. После обработки получают ацетат **XI**, выход 87%. Приведены кривые ИК-спектров **VII** и **X**. ИК-спектры сняты в CS_2 (1%-ный р-р), $[\alpha]_D$ определены в $CHCl_3$ (1%-ный р-р). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 26312. Л. Б.

32596. Стероидные сапогенины. XIV. Гидролиз гликозидов 5α, 22а-спиростана растительными ферментами. Крайдер, Уолл (Steroidal sapogenins XIV. Hydrolysis of 5α, 22a-spirostane glycosides by plant enzymes. Krider Merle M., Wall Monroe E.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 11, 2938—2940 (англ.)

Изучено расщепление стероидных сапонинов (**I**) на сапогенин (**II**) и сахара под влиянием ферментов, присутствующих в тех же растениях, что и **I**. Авторы предлагают для таких ферментных систем название «сапоназы», а для ферментов, осуществляющих неполный гидролиз **I** — термин «гемисапоназы». Сапоназы обнаружены в листьях агав и растения *Yucca gloriosa*. Оптимальные условия ферментативного расщепления **I**: 30—37°, 48—96 час., pH 5,3. При сравнительном изучении кислотного и ферментативного расщепления сапонинов различных растений получены следующие результаты (указаны вид растений, общее содержание **II** при кислотном гидролизе в %, общее содержание **II** при ферментативном гидролизе в %, состав смеси **II**): *Agave fourcroydes*, 0,2, 0,2, 70% гекогенина (**III**), 30% тигогенина (**IV**); *A. schottii*, 0,8, 0,1, 70% хлорогенина, 30% **IV**; *A. toumeyana* 0,4, 1,1, 50% **III**, 50% маногенина (**V**); *A. nelsonii*, 0,7, 0,6, **III**, **V**, Δ^9-гекогенин (**VI**), Δ^9-маногенин (**VII**); *A. cerulata*, 0,1, 0,1, **III**, **V**, **VI**, **VII**; *Y. gloriosa*, 0,2, 0,4, 65% **V**, 25% **III**, 10% **IV**. В конц-иях до 10% (по объему) спирт не влияет на активность сапоназ, что позволяет осуществить экстракцию водонерастворимых **I** разб. р-рами спирта. В более высоких конц-иях спирт является ингибитором ферментативного гидролиза **I**. При насыщении водн. р-ра сапоназ бутанолом их гидролитич. активность исчезает. При извлечении бутанола с помощью C_6H_6 активность вновь восстанавливается Действие сапоназ неспецифично для данного вида растений. С помощью сапоназ одного из видов агав удается осуществить гидролиз **I**, выделенных не только из других видов агав, но и из диоскорейных. Авторы предполагают, что с помощью сапоназ удастся осуществить выделение сапогенинов из отходов бумажно-целлюлозной пром-сти. 2230 *г* измельченных листьев *Y. gloriosa* экстрагируют для извлечения ферментов 4,5 *л* и затем 2,5 *л* воды при 0—10°, смесь разделяют с помощью фильтр-пресса. Экстракты центрифугируют, объединенный твердый остаток (от фильтрования и центрифугирования) экстрагируют кипящим спиртом. Спирт отгоняют, жирорастворимые в-ва экстрагируют C_6H_6. Полученный водн. концентрат сапогенинов (780 *мл*) объединяют с водн. р-ром ферментов (7,1 *л*), добавляют толуол и выдерживают смесь 90 час. при 37° (pH 5,5). Смесь центрифугируют, жидкую и твердую части экстрагируют C_6H_6-спиртом (9 : 1). Объединенный C_6H_6-экстракт концентрируют, обрабатывают 10%-ным р-ром KOH в CH_3OH и упаривают досуха. Хроматографированием остатка на Al_2O_3 выделяют 0,5 *г* **IV**, т. пл. 195—196°, 1,4 *г* **III**, т. пл. 250—252°, и 3,6 *г* **V**, т. пл. 246—248°. 2 *кг* измельченных растений *A. fourcroydes* (содержание влаги 71%) экстрагируют 12 *л* ледяной воды. Экстракт центрифугируют и выдерживают 102 часа при 34° (pH 5,7). После экстракции и очистки получают 1,1 *г* **III**. Аналогично осуществлен гидролиз **I** из *A. toumeyana* под влиянием сапоназ, выделенных из *A. nelsonii*, и гидролиз диосцина (**VIII**) под влиянием фермента из *A. toumeyana*. В последнем случае из 14 *г* **VIII** получено 4,1 *г* диосгенина, т. пл. 194—195° (наряду с 4 *г* неизменившегося **VIII**). Л. Б.

32597. Стероидные сапогенины. XVI. Гидролиз гликозидов 5α, 22а-спиростана под влиянием сапоназ из грибов. Крайдер, Кордон, Уолл (Steroidal sapogenins. XVI. Hydrolysis of 5α-22a-spirostane glycosides by fungal saponases. Krider Merle M., Cordon Theone C., Wall Monroe E.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 13, 3515—3517 (англ.)

Изучена способность микроорганизмов производить

при выращивании в среде, содержащей стероидные сапонины (I), ферменты (сапоназы) (II), способные осуществить гидролиз I. Так, гидролиз I был осуществлен с помощью следующих микроорганизмов: *Aspergillus awamori*, *A. chevalieri*, *A. flavus* (III), *A. glaucus*, *A. niger*, *A. niger* vanTieghem, *A. phoenicis*, *A. wentii* Wehmer (IV); *Penicillium cyclopium* Westling (V), *Penicillium chrysogenum* (VI), *Cladosporium cladosporiodes*, неидентифицированных видов *Fusarium* и *Pullularia*. Если субстрат не содержит I, то те же грибы не производят II. Поскольку сапоназная активность сохраняется в бесклеточных экстрактах, II, повидимому, является внеклеточным ферментом. Субстратом могут служить как очищ. препараты I (с добавлением сахарозы или глюкозы и пептона или $(NH_4)_2SO_4$), так и неочищ. водн. экстракты растений, содержащих I. Гидролиз I может быть проведен как в нестерильных, так и в стерильных условиях. Оптимальные условия гидролиза: непрерывная аэрация 48—96 час. при pH 5,5—6,5. Сапогенины, образующиеся при ферментативном гидролизе I, не отличаются от сапогенинов, полученных при кислотном гидролизе. Следующие микроорганизмы дали отрицательный результат: *Absidia*, *Botrytis*, *Chaetomium*, *Circinella*, *Cunninghamella*, *Gliocladium*, *Helicostylum*, *Monilia*, *Mucor*, *Myrothecium*, *Oidium*, *Paecilomyces*, *Rhizopus*, *Sordaria*, *Spicaria*, *Stachybotrys*, *Stemphylium* и *Trichoderma*. Выход сапогенинов при ферментативном гидролизе ниже, чем при кислотном гидролизе и зависит как от вида грибов, так и от вида растений, из которых были выделены I. Субстраты, содержащие I, готовят центрифугированием водн. экстракта растений и доведением pH до 5,5—6,5. 50 *мл* субстрата, полученного из *Agave cerulata* и содержащего кол-во I, эквивалентное 80 *мг* ацетатов сапогенинов, стерилизуют, вводят культуру грибов и встряхивают 96 час. при 25—28°. Затем смесь стерилизуют, экстрагируют 40 *мл* смеси C_6H_6-спирт (9 : 1) (эмульсию разбивают центрифугированием), экстракт промывают 50%-ным водн. спиртом, упаривают досуха, остаток ацетилируют и определяют ацетаты сапогенинов с помощью ИК-спектров. Получены следующие результаты (указаны источник I, вид микроорганизмов, кол-во сапогенинов в % по отношению к кол-ву, выделенному при кислотном гидролизе): *Agave ferox* (VII), V, 70; VII, III 55; *Agave toumeyana* (VIII), V, 70%; VIII, *Aspergillus tamarii* Kita (IX), 80; VIII, VI, 35; *Agave cerulata* (XI), V, 40; X, IX, 15; X, VI, 65; X, V, 80; X, III, 75; *Agave avellanidens* (XI), V, 25; XI, IX, 15; XI, VI, 15; XI, V, 50; XI, III, 45; XI, IV, 70.

Л. Б.

32598. Стероидные сапогенины. XVII. Стереохимия спирокетальной боковой цепи. У о л л, С е р о т а, Э д д и (Steroidal sapogenins. XVII. Stereochemistry of the spiroketal side chain. W a l l M o n r o e E., S e r o t a S a m u e l, E d d y C. R o l a n d), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 5, 1230—1237 (англ.)

Подтверждено, что псевдосарсасапогенин (I) и псевдосмилагенин (II), обладающие идентичным ИК-спектром, являются разными соединениями, отличающимися конфигурацией при $C_{(25)}$. При обработке CH_3COOH в спирте (1 : 1) I и II изомеризуются, образуя 20-изосарсасапогенин (III) и 20-изосмилагенин (IV), являющиеся представителями нового ряда сапогенинов. При изомеризации I и II под влиянием разб. HCl в спирте наряду с III и IV образуются также сарсасапогенин (V) и смилагенин (VI). При нагревании до т-ры плавления, а также при кипячении с $(CH_3CO)_2O$ и последующем гидролизе III и IV превращаются в I и II. Кратковременное кипячение III и IV со спирт. р-ром HCl приводит к V и VI. При каталитич. гидрировании в CH_3COOH V и VI дают соответственно дигидросарсасапогенин (VII) и дигидросмилагенин (VIII), имеющие одинаковую т-ру плавления, но отличающиеся друг от друга по данным рентгеноструктурного анализа. Аналогичная картина наблюдается у продуктов гидрирования III и IV — дигидро-20-изосарсасапогенина (IX) и дигидро-20-изосмилагенина (X), образующихся также при гидрировании 3,26-диацетатов I и II и последующем щел. гидролизе. IX и X не изменяются при кипячении со спирт. р-ром HCl. Окисление III и IV CrO_3 в пиридине приводит к 20-изосарсасапогенону (XI) и 20-изосмилагенону (XII) превращающихся при кипячении с HCl в сарсасапогенон (XIII) и смилагенон (XIV). Последние образуются также при окислении V и VI CrO_3 в CH_3COOH, в то время как III и IV в тех же условиях дают некристаллич. к-ты, превращающиеся при обработке KOH в *трет*-C_4H_9OH в Δ^{16}-прегнендион-3,20 (XV). Аналогичные различия наблюдаются при окислении CrO_3 в CH_3COOH дигидропроизводных: в то время как VII и VIII образуют кето-26 к-ты, не меняющиеся при обработке щелочью, IX и X при окислении и последующем щел. гидролизе дают XV. Из кислой фракции, образующейся при щел. гидролизе продуктов окисления III и IV, выделены соответственно (+)- и (—)- метилглутаровая к-ты и, следовательно, III и IV отличаются друг от друга конфигурацией при $C_{(25)}$. Рассмотрение моделей показывает, что в 20-изосапогенинах β-метильные группы при $C_{(13)}$ и $C_{(20)}$ должны вызвать значительное напряжение в кольце *E*, в то время как нормальные 20-сапогенины должны испытывать меньшее напряжение, что подтверждается относительной легкостью окислительного расщепления III, IV, IX и X по сравнению с их 20-изомерами «нормального» ряда. На основании рассмотрения ИК-спектров, данных конформационного анализа и хим. свойств авторы приходят к выводу, что конфигурация кольца *F* в V и VI должна более всего соответствовать ф-ле (XVI), (для V R = H, R′ = CH_3; для VI — R = CH_3, R′ = H). Конфигурация при $C_{(22)}$ и $C_{(25)}$ для IX и X избрана, исходя из принципа *цис*-присоединения водорода при каталитич. гидрировании. Превращение сапогенинов в их псевдоаналоги проходит, по мнению авторов, через промежуточные карбониевые ионы (XVII) и (XVIII). Отмечено, что при щел. гидролизе псевдосапогенинов рекомендуется отмывать щелочь водой и избегать нейтр-ции к-тами, так как последние вызывают перегруппировки. Перегруппировки наблюдаются также при хроматографировании свободных псевдосапогенинов, которые поэтому следует хроматографировать только в виде ацетатов. 100 *г* ацетата V и 500 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают в запаянной ампуле 10 час. при 200°, $(CH_3CO)_2O$ удаляют в вакууме и добавляют воду. После обработки (экстракция эфиром и нейтр-ция) получают неочищ. диацетат I, образующий при щел. гидролизе (10%-ный р-р KOH в CH_3OH, кипячение 1 час) I, выход 78%, т. пл. 171—172° (из этилацетата), $[\alpha]_D^{25}$ 12°. Аналогично превращают ацетат VI (100 *г*) в II, выход 44%, т. пл. 161—162° (из этилацетата), $[\alpha]_D^{25}$ 20°, и 3-дезоксисарсасапогенин (2 *г*) в 3-дезоксипсевдосарсасапогенин (XIX), выход 0,5 *г*, т. пл. 167—

168° (из 92%-ного водн. ацетона). 100 *мг* I кипятят 1 час с 10 *мл* спирта, содержащего 1 *мл* конц. HCl. После обработки получают V, т. пл. 196—198°. В аналогичных условиях II дает VI, т. пл. 177—178°, а XIX образует 3-дезоксисарсасапогенин (XX), т. пл. 214—217°. 10 *г* I, 300 *мл* абс. спирта и 300 *мл* лед. CH_3COOH выдерживают 17 час. После обработки получают III, выход 94%, т. пл. 176—177° (из ацетона), $[\alpha]^{25}_D$ 31,9°. Аналогично превращают II в IV, выход 80%, т. пл. 90° и 185° (из CH_3OH), $[\alpha]_D$ —60,3°. XX дает в тех же условиях 3-дезокси-20-изосарсасапогенин в виде масла. 5 *г* III образуют при нагревании 10 час. с 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в запаянной ампуле и последующем щел. гидролизе 3 *г* I, а IV (3 *г*) дает в тех же условиях II (1,8 *г*). Такой же результат получают при кипячении 1 час III и IV с $(CH_3CO)_2O$ и последующем гидролизе 10%-ном KOH в CH_3OH. Смесь 2 *г* III, 10 *мл* пиридина и 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ оставляют на 12 час. После обработки получают 3-ацетат III, выход 1,4 *г*, т. пл. 167—168° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}_D + 30,3°$. При аналогичном ацетилировании IV дает 3-моноацетат, т. пл. 160° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}_D - 48,7°$. Каталитич. гидрированием (PtO_2, лед. CH_3COOH, ~4 *ат*) превращают: V в VII, т. пл. 164—165° (из ацетона), $[\alpha]^{25}_D - 6,9°$; VI в VIII, т. пл. 162—163° (из ацетона), $[\alpha]^{25}_D + 1,5°$; III в IX, т. пл. 167—168° (из этилацетата), $[\alpha]^{25}_D - 8,1°$; IV в X, т. пл. 161—162° (из ацетона), $[\alpha]^{25}_D + 2,7°$. Ацетилированием соответствующих псевдосапогенинов (пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 20°, 17 час.) получают диацетат VII, масло, $[\alpha]^{25}_D - 3,9°$, диацетат VIII, т. пл. 93—94° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}_D + 2,1°$, диацетат IX, т. пл. 95,5—96,5° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}_D - 2,6°$, диацетат X, т. пл. 96—97° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}_D - 3,8°$. 2 *г* IX окисляют CrO_3 в пиридине по ранее описанному методу (РЖХим, 1953, 6522) в XI, выход 1 *г*, т. пл. 151—152° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}_D + 49,5°$. IV дает в аналогичных условиях XII, т. пл. 162—163° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}_D - 54,9°$. Кипячение XI и XII с 10%-ным р-ром конц. HCl в спирте приводит к XIII, т. пл. 222—223°, и XIV, т. пл. 187°, полученных также окислением V и VI с помощью CrO_3 в пиридине. К р-ру 5 *г* III (или 5 *г* IV) и 1,25 *г* CH_3COONa в миним. кол-ве лед. CH_3COOH добавляют при —15° р-р 5 *г* CrO_3 в 80%-ной CH_3COOH, смесь выдерживают 1 час при 22°. После экстракции и обработки (CH_3COOH удаляют не нейтр-цией, а упариванием в вакууме) получают продукт, образующий при стоянии 3 часа (20°) с р-ром KOH в *трет*-C_4H_9OH, XV, выход 50%, т. пл. 200—202° (из ацетона), $[\alpha]^{25}_D + 88°$. Водно-бутанольный р-р, оставшийся после окисления и гидролиза III, пропускают через колонку с дауекс 50, упаривают до малого объема и экстрагируют эфиром. Из экстракта после удаления р-рителя и сублимации выделяют (+)-α-метилглутаровую к-ту, т. пл. 78—80° (из пентана, содержащего немного эф.), $[\alpha]^{25}_D + 17°$ (сп.). Аналогично из IV получают (—)-α-метилглутаровую к-ту, т. пл. 78—80°, $[\alpha]^{25}_D - 18°$. 5 *г* ацетата VI гидрируют, как указано выше, неочищ. 3-моноацетат VIII (XXI), растворяют в 20 *мл* пиридина, добавляют при нагревании 5 *г* *п*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ и выдерживают 17 час. при 20°. После обработки получают неочищ. 26-тозилат XXI. Р-р последнего в 100 *мл* ацетона и 10 *г* NaJ нагревают в закрытом сосуде 12 час. при 100°. Р-ритель удаляют, остаток экстрагируют петр. эфиром, экстракт упаривают досуха, остаток кипятят 1 час с 30 *г* Zn-пыли в лед. CH_3COOH. После обработки и щел. гидролиза получают некристаллизующий 16,22-оксидокопростанол-3 β; 3,5-динитробензоат (XXII), т. пл. 236—237° (из бзл.), $[\alpha]^{25}_D + 6,3°$. Аналогично XXII получают из V. $[\alpha]_D$ определены в $CHCl_3$, $[\alpha]_D$ псевдосапогенинов — в диоксане. Приведены данные ИК-спектров I, III, IV, VII — X, XV, XIX и XXI. Л. Б.

32599. Стероидные сапогенины из индийских растений *Dioscorea*. Часть I. Баруа, Чакраварти, Чакраварти (Steroid sapogenins from indian *Dioscorea* plants. Part I. Barua A. K., Chakravarti D., Chakravarti R. N.), J. Indian Chem. Soc., 1954, **31**, № 2, 173—178 (англ.)

Проведено определение содержания стероидных сапонинов в подземных частях восьми видов *Dioscorea*. Высушенные клубни или корневища последовательно экстрагировались петр. эфиром (40—60°), эфиром, $CHCl_3$ и спиртом (90%). Каждая фракция проверялась на присутствие сапонинов по образованию пены в водн. р-ре и токсич. действию на рыб. В клубнях *D. oppositifolia*, *D. pubera*, *D. pentaphylla* сапонинов не обнаружено; *D. glabra* и *D. wallichii* содержат следы сапонина; из *D. alata* получено незначительное кол-во смеси сапогенинов. В *D. esculenta* и *D. prazeri* обнаружен сапонин, который после гидролиза дает диосгенин (I). Воздушно-сухие измельченные корневища *D. prazeri* (1600 *г*) извлекались кипящим 90%-ным спиртом 48 час. Экстракт упаривается в вакууме, остаток промывается эфиром и растворяется в смеси 2,5 *л* 90%-ного спирта и 500 *мл* конц. HCl. Р-р кипятят 5 час., отгоняют спирт, добавляя воду для поддержания постоянного объема. После охлаждения фильтруют, остаток извлекается эфиром в аппарате Сокслета. После отгонки эфира выделившийся I отфильтровывают и перекристаллизовывают из абс. спирта, получено 33,6 *г* I (2,1%). Из 300 *г* *D. esculenta* выделено 0,5 *г* I. Л. Ч.

32600. Гликозиды и агликоны. Сообщение 138. Амбозид. Хегедюш, Тамм, Рейхштейн (Ambosid. Glykoside und Aglykone. 138. Mitteilung. Hegedüs H., Tamm Ch., Reichstein T.), Helv. chim. acta, 1954, **37**, № 7, 2204—2207 (нем.)

Доказано строение гликозида амбозида $C_{30}H_{44}O_9$ (I), выделенного ранее в небольшом кол-ве из семян *Strophantus amboensis* (Schinz) Engl. et Pax (РЖХим, 1956, 16204). 104 *мг* I с т. пл. 198—201° кипятили 30 мин. с 5 *мл* CH_3OH и 5 *мл* 0,1 н. H_2SO_4. Выделено 19,8 *мг* углевода (II) и 68 *мг* генина (III) $C_{23}H_{32}O_6 + 2H_2O$, т. пл. 259—263° (испр.; из CH_3OH), $[\alpha]^{22}_D + 55,6 \pm 2°$ (*c* 1, 0,96; CH_3OH); диацетильное производное (IV), т. пл. 250—256° (испр.; из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{26}_D + 72,4° \pm 3°$ (*c* 0,9391; ацетон). III и IV оказались идентичны с сармутогенином из мусарозида и диацетилсармутогенином, соответственно. Окислением III 2%-ным р-ром CrO_3-лед. CH_3COOH получен сармутогенон, т. пл. 214—216° (испр.; из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{21}_D + 73,5 \pm 3°$ (*c* 0,5174; CH_3OH), идентифицированный с полученным ранее (Rosselet J. P., Hunger A. Helv. chim. acta, 1951, 34, 1036). II идентифицирован с *d*-дигинозой, т. пл. 89—90° (испр.), $[\alpha]^{22}_D + 66,2 \pm 3°$ (*c* 0,8305; вода; после 15 час.). Сравнением мол. вращений пока-

зано, что **I** представляет собой β-*d*-дигинозид **III**. Сообщение 137 см. РЖХим, 1956, 16205. В. М.

32601. Гликозиды и агликоны. Сообщение 139. Инертозид, лептозид, хризеозид и флавогенин. Х е г е д ю ш, Т а м м, Р е й х ш т е й н (Inertosid, Leptosid, Chryseosid und Flavogenin. 139. Mitteilung. Glykoside und Aglukone. H e g e d ü s H., T a m m Ch., R e i c h s t e i n T.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 1, 98—124 (нем.)

Изучено строение инертозида (I), лептозида (II) и интермедиозида (III), выделенных ранее из семян *Strophanthus intermedius* (РЖХим, 1953, 6530). Окисление **I**, **II** или **III** CrO_3 или $Cu(OCOCH_3)_2$ приводит к в-ву, названному авторами хризеозидом (**IV**), которому на основании УФ-спектра и хим. свойств приписывается строение 11,12-дикетостероида. Восстановлением **IV** Al-амальгамой получают смесь **I**, **II** и **III**, которую разделяют хроматографированием на бумаге. При кислом гидролизе **I**, **II** или **III** дают дигинозу (V) и (соответственно) инертогенин (VI), лептогенин (VII) или сарверогенин (VIII). Таким образом, **I**, **II** и **III** являются изомерами по 11,12-кетольной группировке. На основании сравнения мол. вращений, скорости окисления с $NaJO_4$ и УФ-спектров авторы считают, что **VIII** является 11α-оксисоединением, а **VI** и **VII** соответственно 12α- и 12β-оксистероидами. **VI** и **VII** построены, вероятно, аналогично каудогенину и сармутогенину (см. РЖХим, 1955, 52035), но содержат дополнительно кислородный мостик. Кислым гидролизом из **IV** выделяют **V** и смесь хризеогенина (**IX**) и продукта перегруппировки, названного авторами флавогенином (**X**). Окислением **VIII** с $Cu(OCOCH_3)_2$ получают **IX**, который при ацетилировании переходит в ацетат **X** (**XI**). Показано, что **X** идентичен в-ву № 782 (**XII**) и сарверогенону, описанным ранее (Buzas A. и др., Helv. chim. acta, 1950, 33, 465). **IX** изомеризуется в **X** также при ацетилировании и при обработке к-тами. Гидролизом, в условиях, описанных ранее (Rosselet J. P., Hunger A., Helv. chim. acta, 1951, 34, 1036), из 0,3 *г* **I** выделяют 0,22 *г* **VI**, т. пл. 227—232° (разл., из CH_3OH), $[\alpha]_D^{18} - 56,4 \pm 2°$ (*с* 1,0466; CH_3OH); диацетат, т. пл. 243—245° (из эф.-ацетона), $[\alpha]_D^{20} - 5,8 \pm 3°$ (*с* 0,8176; ацетон), и 74 *мг* **V**, т. пл. 89—91° (из абс. эф.), $[\alpha]_D^{19} + 63,6 \pm 3°$ (*с* 0,8344; вода). Аналогично 0,2 *г* **II** дают 42 *мг* **V** и 144 *мг* **VII**, т. пл. 244—246° (разл., из CH_3OH), $[\alpha]_D^{16} + 80,7 \pm 2°$ (*с* 1,1273; CH_3OH); диацетат, т. пл. 215—220° (из эф.-пентана), $[\alpha]_D^{25} + 96,1 \pm 3°$ (*с* 0,9783; ацетон). При окислении 0,7 *г* **VII** CrO_3 в лед. CH_3COOH (0°) и хроматографировании продукта на Al_2O_3 выделяют 16 *мг* **X**, т. пл. 236—240° (из эф.-ацетона), $[\alpha]_D^{21} + 37,4 \pm 2°$ (*с* 0,9742; CH_3OH). Аналогично из 1,128 *г* **III** получают 336 *мг* **IV** с двойной т. пл. 145—147° и 156—158° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{21} + 55 \pm 2°$ (*с* 1,0367; хлф.). Окислением 0,3 *г* **III** $Cu(OCOCH_3)\cdot H_2O$ в водн. CH_3OH (кипячение 20 мин.) синтезируют 37 *мг* **IV**, т. пл. 136—140° (из эф.-CH_3OH). При окислении CrO_3 в вышеуказанных условиях 113 *мг* **I** дают 52 *мг* **IV**, а 113 *мг* **II** — 28 *мг* **IV**. Ацетат **IV** аморфен. 0,25 *мг* **IV** восстанавливают Al-амальгамой в C_2H_5OH и продукт хроматографируют на кизельгуре. Выделяют 65 *мг* **III**, 36 *мг* **I** и 42 *мг* **II**. Гидролизом 120 *мг* **IV** получают 16 *мг* **V** и 87 *мг* смеси **IX** и **X**, т. пл. 238—242° (из эф.-ацетона), $[\alpha]_D^{22} + 40,5 \pm 2°$ (*с* 1,1847; CH_3OH). Ацетилированием 60 *мг* этой смеси получают 32 *мг* **XI**, т. пл. 243—247° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]_D^{22} - 11,8 \pm 3°$ (*с* 0,766; хлф.). 104 *мг* **VIII** дают при окислении $Cu(OCOCH_3)_2$ в водн. CH_3OH 14 *мг* **IX**, т. пл. 239—241° (из эф.-ацетона), $[\alpha]_D^{21} + 47 \pm 3°$ (0,8928; CH_3OH). Ацетилирование [$(CH_3CO)_2O$, пиридин, 20°, 48 час. 1 *г* **III** приводит к аморфному диацетату, который подвергают частичному омылению (CH_3OH-0,1 н. H_2SO_4; 1 : 1). После хроматографирования выделяют 164 *мг* аморфного 11-моноацетата **VIII** (**XIII**), $[\alpha]_D^{20} + 42,8 \pm 3°$ (*с* 0,9335; ацетон), $[\alpha]_D^{27} + 35,5 \pm 1°$ (*с* 1,9286; хлф.). Ацетилированием 35 *мг* **XIII** получают 34 *мг* диацетата **VIII**, т. пл. 254—258° (из эф.-CH_3OH), $[\alpha]_D^{24} + 24,5 \pm 3°$(*с* 0,9325; хлф.). Окисление 0,2 *г* **XIII** CrO_3 в лед. CH_3COOH приводит к 187 *мг* аморфного 11-ацетата 3-дегидросарверогенина. При окислении $NaJO_4$ **VIII** дает в-во $C_{23}H_{30}O_8$, т. пл. 292—293° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{29} + 13,6 \pm 3°$ (*с* 0,7812; CH_3OH). Приведены кривые УФ-спектров метилового эфира 11,12-дикетохолановой к-ты, сармутогенона, метилового эфира a, b, c, d-тетракетополипореновой к-ы; **XII**, диацетата **VIII**, диформилсарверогенина. Также приведены данные УФ-спектров для **IV**, **VI**, **VII**, **IX** — **XI** и **XIII**. При испытаниях на лягушках и кошках установлено, что **IV** обладает незначительным кардиотонич. действием. Г. С.

32602. Гликозиды и агликоны. Сообщение 140. 11-дегидродиварикозид и декозид (С-дегидрокаудозид). Ш и н д л е р (11-Dehydro-divaricosid und Decosid (C-Dehydro-caudosid). Glykoside und Aglykone, 140. Mitteilung. S c h i n d l e r O.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 1, 140—147 (нем.)

Диварикозид (I) (РЖХим, 1955, 52035) при частичном окислении CrO_3 переходит в 11-кетодиварикозид (II). Мягкий кислый гидролиз **II** приводит к *l*-олеандрозе (III) и известному 11-кетосарментогенину (IV). Окислением каудозида (V) и CrO_3 или $Cu(OCOCH_3)_2$ получают гликозид, названный авторами декозидом (VI). Гидролизом **VI** выделяют **III** и агликон, названный авторами декогенином (VII). При ацетилировании **VII** дает моноацетат невыясненного строения, названный ацетилкаулютогенином (**VIII**). 111 *мг* **I** дают при окислении (7 час.) 2%-ным р-ром CrO_3 в лед. CH_3COOH (1,35 *мл*) **II**, выход 70 *мг*, т. пл. 221—223° (из эф.-CH_3OH), $[\alpha]_D^{23} - 42,56 \pm 2°$ (*с* 1,069; CH_3OH). Р-р 47 *мг* **II** в 5 *мл* CH_3OH кипятят (0,5 часа) с 5 *мл* 0,1 н. р-ра H_2SO_4, выделяют **IV**, выход 27 *мг*, с двойной т. пл. 225—260° и 285—295° (из эф.-CH_3OH), $[\alpha]_D^{25} + 7,15 \pm 3°$ (*с* 0,83924; CH_3OH), и 7 *мг* **III**, $[\alpha]_D^{24}$ (через 20 час.) $+ 7,03 \pm 4°$ (*с* 0,64003; вода). 110 *мг* **V** окисляют, аналогично **I**, с CrO_3. Выделяют 67 *мг* смеси желтых и бесцветных кристаллов (из эф.-CH_3OH), которую разделяют механически. Бесцветные кристаллы хроматографируют на Al_2O_3. Вымывают $CHCl_3$ 15 *мг* **V**, смесью C_6H_6-$CHCl_3$ (2 : 8) 4 *мг* каудогенина, т. пл. 212—217°. Желтые кристаллы (35 *мг*) представляют собой **VI**, т. пл. 203—213° (из эф.-ацетона), $[\alpha]_D^{26} + 7,69 \pm 2°$ (*с* 1,0148; CH_3OH). Смесь р-ра 125 *мг* **V** в 12 *мл* CH_3OH и р-ра

172 *мг* $Cu(OCOCH_3)_2 \cdot H_2O$ в 1 *мл* воды кипятят 10 мин. После обработки выделяют 43 *мг* **VI**. 68 *мг* **VI** гидролизуют аналогично **II** в **VII**, выход 30 *мг*, т. пл. 230—235° (из эф.-ацетона), $[\alpha]_D^{23} + 66{,}11 \pm 2°$ (*с* 1,0315; CH_3OH), и 7 *мг* **III**. Ацетилированием **VII** получают **VIII** в виде двух модификаций, т. пл. 209—215 и 180—185° (из эф.-ацетона), $[\alpha]_D^{26} + 67{,}73 \pm 3°$ (*с* 0,784; CH_3OH). Приведены данные УФ-спектров для **II**, **VI** и **VIII**. Г. С.

32603. Гликозиды и агликоны. Сообщение 141. Строение моноацетонида уабагенина. Т а м м (Die Konstitution des Ouabagenin-monacetonids. Glykoside und aglykone. 141. Mitteilung. T a m m Ch.), Helv. chim. acta, 1955, 38, № 1, 147—165 (нем.)

Ранее предполагалось, что в образовании ацетонида уабагенина (**I**) участвуют ОН-группы у $C_{(1)}$ и $C_{(3)}$. Однако **I** окисляется CrO_3 в пиридине, образуя Δ'-ненасыщ. кетон-3 (**II**), строение которого подтверждено УФ-спектром. **II** дает ацетат и оксим. Эти данные показывают, что в образовании **I** принимают участие ОН-группы у $C_{(1)}$ и $C_{(19)}$. При кипячении в лед. CH_3COOH **II** ароматизируется в фенол (**III**). Окислением диацетата β-уабагенина (**IV**) CrO_3 в лед. CH_3COOH получают нейтр. 1,11 (или 12)-дикетон (**V**). При обработке неочищ. продукта окисления **IV** 50%-ной CH_3COOH с последующим окислением CrO_3 в CH_3COOH и хроматографированием на Al_2O_3 выделяют не **V**, а Δ^{2}-1-кетостероид (**VI**). Окисление **V** CrO_3 в пиридине приводит главным образом к **VI**, наряду с в-вом (**VII**) с т. пл. 283°, строение которого не выяснено. Ранее (Raffauf R. F. Reichstein T., Helv. chim. acta, 1948, 31, 2111) при окислении **IV** CrO_3 (без хроматографирования) был выделен дикетон (**VIII**), отличающийся по свойствам и УФ-спектру от **V**. Эти превращения **IV** говорят о наличии в нем свободной ОН-группы у $C_{(1)}$ и двух CH_3COO-групп у $C_{(1)}$ и $C_{(19)}$. Изучением УФ-спектра продукта, полученного обработкой уабагенина (**IX**) конц. HCl при 0° показано, что в **IX** отсутствуют ОН-группы у $C_{(7)}$ и $C_{(14)}$. При ацетилировании **IX** наряду с известными ацетатами А и В выделяют также новый ацетат (**X**) невыясненного строения. Окислением ацетата В CrO_3 приготовляют 1-монокетон (**XI**). Известный тетраацетат гексаоксиэтиановой к-ты (**XII**, $R = CH_3COOH$, $R' = H$) (см. ссылку выше) при омылении с последующей обработкой CH_2N_2 переходит в метиловый эфир гексаоксиэтиановой к-ты (**XIII**, $R = H$, $R' = CH_3$), идентичный с в-вом, описанным ранее (РЖХим, 1956, 9914). При кипячении **XIII** с CH_3COCH_3 в присутствии безводн. $CuSO_4$ образуются два изомерных ацетонида $C_{21}H_{38}O_8$

(**XIV**) и (**XV**). Приведены кривые УФ-спектров всех полученных соединений и кривые ИК-спектров **VII** и **VIII**. Расщеплением уабаина HCl в CH_3COCH_3 (Mannich C., Siewert G., Ber. Dtsch. chem. Ges., 1942, 75, 737) получают **I**, т. пл. 270—284° (из $C_6H_5NO_2$). Кипячение **I** в 50%-ном C_2H_5OH приводит к **IX**, т. пл. 250—256° (из $C_6H_5NO_2$). 2,5 *г* **I** окисляют CrO_3 в пиридине (20°, 22 часа); нейтр. продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. $CHCl_3$ вымывают 0,12 *г* **I**, смесью CH_3OH-$CHCl_3$ (1 : 99) — 0,923 *г* **II** с двойной т. пл. 186—189° и 194—198° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{21} = +164{,}9 \pm 2°$ (*с* 0,4338); пиридин-диоксан; 1 : 1), $[\alpha]_D^{22} = +167{,}5 \pm 2°$ (*с* 0,8537; пиридин), ацетат, двойная т. пл. 175—177° и 181—183° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]_D^{24} = +26 \pm 3°$ (*с* 0,642; CH_3OH), оксим, т. пл. 265—268° (разл., из CH_3OH-эф.). 100 *мг* **II** нагревают (40 мин., 125—130°) с 10 *мл* лед. CH_3COOH, продукт хроматографируют на Al_2O_3. Смесь $CHCl_3$-CH_3OH(9 : 1) вымывают **III**, выход 35 *мг*, т. пл. 244—247° (разл., из CH_3OH-эф. и ацетона-эф.), $[\alpha]_D^{22} = +205{,}8 \pm 2°$ (*с* 0,8764; CH_3OH). Диацетат **I**, т. пл. 270—272° (из эф.-ацетона) гидролизуют 50%-ной CH_3COOH в **IV**, т. пл. 190—198° (из воды). 164 *мг* **IV** окисляют CrO_3 в лед. CH_3COOH в **V**, выход 55 *мг*, т. пл. 270—274° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{24} = +8{,}1 \pm 3°$ (*с* 0,757; CH_3OH-диоксан; 1 : 1). 304 *мг* **IV** окисляют с CrO_3 в лед. CH_3COOH. Продукт р-ции обрабатывают 50%-ной CH_3COOH (16 час., 25°), а затем повторно окисляют CrO_3 в CH_3COOH и хроматографируют на Al_2O_3. Выделяют 48 *мг* **VI**, т. пл. 176—182° (из эф.-ацетона), $[\alpha]_D^{18} = -15{,}0 \pm 2°$ (*с* 0,8676; CH_3OH). **VIII** получают как описано ранее (см. первую ссылку выше), но с т. пл. 186—188° (из эф.-CH_3OH), $[\alpha]_D^{21} = +9{,}4 \pm 4°$ (*с* 0,5317; CH_3OH). Окисление 213 *мг* **IV** CrO_3 в пиридине (22 часа, 20°) приводит после хроматографирования на Al_2O_3 к 42 *мг* **VII** (вымыт C_6H_6-$CHCl_3$; 1 : 1), т. пл. 283—285° (из ацетона-эф.), $[\alpha]_D^{24} = +7 \pm 2°$ (*с* 0,803, CH_3OH-диоксан; 1 : 1). $CHCl_3$ вымывают также 69 *мг* **VI**. 784 *мг* **IV** дают при гидрировании в CH_3COOH над PtO_2 0,64 *г*, дигидропроизводного, т. пл. 271—273° (из 50%-ного сп.). 6 *г* **IX** ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ в пиридине. Продукт хроматографируют на Al_2O_3. Смесью C_6H_6-$CHCl_3$ (4 : 1) вымывают 2 *г* ацетата А, т. пл. 292—294° (из эф.-ацетона), смесью C_6H_6-$CHCl_3$ (3 : 1, 2 : 1 и 1 : 1) — 1,6 *г* ацетата В, т. пл. 244—246°, а смесью $CHCl_3$-CH_3OH (9 : 1) вымывают 0,327 *г* **X**, т. пл. 213—214° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]_D^{21} = +2{,}4 \pm 2°$ (*с* 1,368; CH_3OH). Окислением 0,1 *г* ацетата В CrO_3 в лед. CH_3COOH с последующим хроматографированием на Al_2O_3 получают 80 *мг* **XI**, т. пл. 249—250° (из эф.-ацетона), $[\alpha]_D^{23} = +5{,}5 \pm 2°$ (*с* 1,303; хлф.). Окисление ацетата В с помощью $KMnO_4$ или O_3 приводит к **XII**, т. пл. 314—318° (из CH_3OH), метиловый эфир, т. пл. 249—253° (из эф.-ацетона). 0,1 *г* **XII** омыляют водно-метанольным р-ром КОН (22 часа, 20°). Продукт после обработки CH_2N_2 хроматографируют на Al_2O_3. Смесью $CHCl_3$-CH_3OH (4 : 1) вымывают 15 *мг* **XIII**, т. пл. 231—234° (из ацетона), $[\alpha]_D^{21} = +2{,}1 \pm 2°$ (*с* 0,814; CH_3OH). 124 *мг* **XIII** кипятят (5 час.) с CH_3COCH_3 в присутствии безводн. $CuSO_4$ и продукт хроматографируют на Al_2O_3. $CHCl_3$-C_6H_6 (1 : 1) вымывают 11 *мг* **XIV**, в виде двух модификаций с т. пл. 193—196° и 220—224° (из эф.-ацетона), $[\alpha]_D^{22} = +54{,}3 \pm 2°$ (*с* 0,8006; ацетон). $CHCl_3$ вымывают 6,5 *г* **XV**, т. пл. 105—107° (из эф.-ацетона), $[\alpha]_D^{21} = + +65 \pm 2°$ (*с* 0,797; ацетон). 50 *мг* **IX** обрабатывают 0,5 *мл* конц. HCl (0,3 часа). Неочищ. продукт имеет $\lambda_{макс}$ (сп.) 217, изгиб 280—310 *mμ* (lg ε 3,91, 1,9—1,7). Г. С.

32604. Гликозиды и агликоны. Сообщение 142. Тангинигенин и 3-эпитангинигенин. Т а м м, Р е й х-

штейн (Tanghinigenin und 3-Epitanghinigenin. 142. Mitteilung. Glykoside und Aglykone. Sigg H. P., Tamm Ch., Reichstein T.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 1, 166—179 (нем.)

Из семян *Tanghinia venenifera* Poir. экстракцией и последующим хроматографированием на Al_2O_3 выделяют дезацетилтангинин (I), тангинин(II), моноацетилнерифолин (III) и кристаллич. смесь, которая (как показано хроматографированием на бумаге) состоит главным образом из **III**, наряду с **II** и тангиферином. **I** существует в двух кристаллич. модификациях. Найдено, что в-во № 6, описанное ранее (Helfenberger H., Reichstein T., Helv. chim. acta, 1952, 35, 1503), является высокоплавкой формой **I**. Щел. гидролизом **I** получают изодезацетилтангининовую к-ту (IV), которая не дает лактон из-за пространственной затрудненности OH-группы у C_{14}. Гидролиз **I** 1%-ным р-ром HCl в $CHCl_3$ (20°) приводит к тангинигенину (V). При проведении гидролиза в присутствии 1—3% C_2H_5OH образуется также β-этил-L-теветозид-1,5 (VI). Окислением **V** CrO_3 в лед. CH_3COOH получают известный тангинигенон (VII) (см. ссылку выше). **I** и **II** образуют один и тот же диацетат (VIII). Авторы считают, что **I** и **II** дают один и тот же генин **V** и отличаются только на CH_3CO-группу в глюкозидной части молекулы. **VII** восстанавливают $NaBH_4$ в 3-эпитангинигенин (IX). На основании сравнения разностей молекулярных вращений авторы приписывают 3-OH-группе β-ориентацию в **V** и α-ориентацию в **IX**. **V** наряду с дигиталоидным действием дигиталиса обладает сильно возбуждающим действием на центральную нервную систему. У кошек 0,5 *мг* **V** на 1 *кг* вызывают сильные судороги и смерть через 54 мин. Смертельная доза **I** 1,016 ± 0,0876 *мг/кг*. **IX** не действует на кошек в дозах до 9,43 *мг/кг*, на лягушек до 216 *мг/кг*. Высказано мнение, что дигиталоидным действием обладают только 3-β-стероиды. 1,3 *кг* измельченных и обезжиренных толуолом семян подвергают ферментации (5,5 *л* воды, 36°, 4 дня) и экстрагируют C_2H_5OH. После удаления спирта остаток извлекают эфиром, а затем $CHCl_3$. Дробной кристаллизацией извлеченного продукта из $CHCl_3$ и последующим хроматографированием на Al_2O_3 выделяют 51,7 *г* **I**, т. пл. 238—241° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]_D^{20} - 58,1 \pm 2°$ (*c* 0,5164; CH_3OH), $[\alpha]_D^{20} - 58,9 \pm 2°$ (*c* 0,5003; сп.), вторая модификация, т. пл. 217°, 45,2 *г* **II**, т. пл. 128—131° (из эф.-CH_3OH), $[\alpha]_D^{21} - 81,5 \pm 2°$ (*c* 1,092; CH_3OH), и 0,7 *г* **III**, т. пл. 209—214° (испр. из эф.-CH_3OH). Ацетилированием **I** или **II** получают **VIII**, т. пл. 189—191° (из эф.-петр. эф.). $[\alpha]_D^{21} - 76,7 \pm 2°$ (*c* 1,303; хлф.), $[\alpha]_D^{20} - 88,4 \pm 2°$ (*c* 0,8706; сп.). 0,25 *мг* **I** дают при кипячении (2 часа) с водно-метанольным р-ром KOH **IV**, выход 166 *мг*, т. пл. 138—142° (из эф.-CH_3OH), $[\alpha]_D^{18} - 64,7 \pm 2°$ (*c* 0,8816; сп.); Na-соль **IV**, т. пл. 182—184° (из эф.-CH_3OH), $[\alpha]_D^{25} - 66,3 \pm 2°$ (*c* 0,9043; CH_3OH); метиловый эфир **IV**, т. пл. 147—150° (испр., из эф.-ацетона), $[\alpha]_D^{27} - 58,2 \pm 2°$ (*c* 1,134; CH_3OH). Ацетат и семикарбазон метилового эфира **IV** — аморфные в-ва. 1 *г* **I** обрабатывают 50 *мл* 0,7%-ного р-ра HCl в $CHCl_3$ (24 часа, 25°). Смесь промывают водой, после удаления р-рителя остаток хроматографируют на Al_2O_3. Смесью C_6H_6-$CHCl_3$ (1 : 1) вымывают 344 *мг* **V**, т. пл. 187—188° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]_D^{25} + 14,1 \pm 2°$ (*c* 1,138; хлф.), ацетат, т. пл. 241—243° (из ацетона-петр. эф.), $[\alpha]_D^{25} + 14,9 \pm 2°$ (*c* 1,075; хлф.). Из водн. экстракта упариванием с последующей обработкой C_2H_5OH выделяют 211 *мг* **VI**, т. пл. 108—109° (из эф.-ацетона), $[\alpha]_D^{20} + 46,1 \pm 2°$ (*c* 1,107; вода). 12,4 *г* **I** окисляют CrO_3 как описано ранее (см. ссылку выше). После хроматографирования получают 993 *мг* **VII**, т. пл. 181—182° (из эф.-ацетона), $[\alpha]_D^{20} + 10 \pm 3°$ (*c* 0,7971; хлф.). Окисление 0,1 *г* **V** CrO_3 в лед. CH_3COOH приводит к 88 *мг* **VII**. При гидролизе 23 *мг* **VI** 3 *мл* 1 н. H_2SO_4 (3 часа, 100°) получают 21,5 *мг* L-теветозы, т. пл. 129—130° (из эф.-ацетона), $[\alpha]_D^{23} - 36,4 \pm 3°$ (*c* 0,6588, вода, через 5 час.). 0,3 *г* **VII** восстанавливают $NaBH_4$ в 80%-ном диоксане в **IX**, выход 117 *мг*, т. пл. 230—235° (из ацетона), $[\alpha]_D^{26} + 28,2 \pm 4°$ (*c* 0,4969; хлф.), ацетат, т. пл. 224—226° (из хлф.-петр. эф.), $[\alpha]_D^{22} + 37,8 \pm 2°$ (*c* 0,8865, хлф.). Приведены кривые УФ-спектров для **I**, **V** и **VII**. Г. С.

IV R = O-теветоза-L,
R′ = CH (CHO) CH_2COOH;
V R = OH, R′ = C = CHC (O) OCH_2

32605. Гликозиды и агликоны. Сообщение 143. 11-эписарментогенин, десарозид (11-дегидросарновид) и 11-эписарновид. Шиндлер (11-Episarmentogenin, Desarosid (11-Dehydro-sarnovid) und 11-Episarnovid. 143. Mitteilung. Glykoside und Aglykone. Schindler O.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 2, 538—547 (нем.)

При восстановлении 11-дегидросарментогенина (I) (Euw J., Reichstein T., Helv. chim. acta, 1952, 35, 1560) $NaBH_4$ с последующим ацетилированием получают ацетат (II) 11-эписарментогенина (III), который обработкой CrO_3 переводят в ацетат **I** (IV). Аналогичным окислением сарновида (V) (Reber F., Reichstein T., Helv. chim. acta, 1951, 34, 1477) получают десарозид (VI), который был ранее выделен из семян *Strophanthus vanderystii* Staner. Восстановление **VI** $NaBH_4$ приводит к 11-эписарновиду (VII). Окислением диацетата **VII** CrO_3 синтезируют диацетат **VI**. Изучена токсичность (на кошках) **V**, **VI** и **VII** (летальные дозы в *мг/кг* соответственно 0,1489 0,0107, 0,5958 ± ± 0,1372.0, 3984 ± 0,359). 150 *мг* **I** восстанавливают в водн. диоксане $NaBH_4$ по ранее описанному методу (Hunger A., Reichstein T., Chem. Ber., 1952, 85, 635) и продукт хроматографируют на Al_2O_3. Смесью C_6H_6-$CHCl_3$ (1 : 1) вымывают 48 *мг* **I**, а $CHCl_3$ — 40 *мг* неочищ. **III**, т. пл. 252—258° (из эф.-CH_3OH), $[\alpha]_D^{25} + 29,2 \pm 2°$ (*c* 1,0715; CH_3OH). $\lambda_{макс}$ (сп.) 218, 295 *мμ* (lg ε 4,22, 1,23). 48 *мг* неочищ. **III** ацетилируют и хроматографируют на Al_2O_3. Смесью C_6H_6-$CHCl_3$ (1 : 1) вымывают 12 *мг* **IV**, т. пл. 209—213°, а смесью C_6H_6-$CHCl_3$ (1 : 4) — 49 *мг* **II**, т. пл. 244—255° (из эф.-хлф.), $[\alpha]_D^{24} + 24,6 \pm 3°$ (*c* 0,74667; хлф.). Окисление 20 *мг* **II** CrO_3 в лед. CH_3COOH приводит к 15 *мг* **IV**, т. пл. 213—214,5° (из эф.-ацетона), $[\alpha]_D^{25} + 18,9 \pm 2°$ (*c* 1,2977; ацетон). Аналогично 268 *мг* **V** переводят в **VI**, выход 163 *мг*, т. пл. 265—268° (из эф.-CH_3OH), $[\alpha]_D^{27} + 6,7 \pm 2°$ (*c* 0,9786; CH_3OH), диацетат, т. пл. 248—251° (из эф.-CH_3OH), $[\alpha]_D^{27} - 4,8 \pm 2°$ (*c* 1,103; хлф.), дибензоат **VI**, выход 56 *мг*, т. пл. 321—324° (из эф.-CH_3OH), $[\alpha]_D^{26} + 31,5 \pm 2°$ (*c* 1,193; хлф.). Восстановление 180 *мг* **VI** в водн. диоксане $NaBH_4$ с последующим хромато-

VI R = O
VII R = <OH, H

графированием на Al_2O_3 приводит к 160 *мг* VII, т. пл. 156—159° (из эф.-ацетона), $[\alpha]_D^{26} + 18{,}8 \pm 2°$ (*c* 1,1394; CH_3OH), диацетат, т. пл. 268—290°, $[\alpha]_D^{26} + 17° \pm 2°$ (*c* 0,92436; хлф.), дибензоат, т. пл. 308—312°, $[\alpha]_D^{26} + 50{,}9 \pm 5°$ (*c* 0,4479; хлф.). 17 *мг* диацетата VII окисляют CrO_3 в лед. CH_3COOH, получают 10 *мг* диацетата VI. Приведены данные УФ-спектров для II, VI и VII. Г. С.

32606. Гликозиды и агликоны. Сообщение 144. Гликозиды *Xysmalobium undulatum* R. Br. II. Уршелер, Тамм (Glykoside von *Xysmalobium undulatum* R. Br. Zweite Mitteilung. Glykoside und Aglykone, 144. Mitteilung. Urscheler H. R., Tamm Ch.), Helv., chim. acta, 1955, 38, № 4, 865—873 (нем.)

Из корней *Xysmalobium undulatum* R. Br. (I), растения сем. *Asclepiadaceae*, произрастающего в Южной Африке, выделена кристаллич. смесь гликозидов («ксисмалобин» или «узарон») (II), которую не удается разделить на компоненты распределительной хроматографией в системе вода — $CHCl_3$ — *н*-бутанол. II или аморфная смесь гликозидов, получаемой из корней I экстракцией $CHCl_3$-спиртом (2 : 1), дают при хроматографировании на бумаге в системе бутанол — вода или бутанол — толуол (9 : 1) лишь одно пятно. В системе вода — бутанол — толуол (1 : 1) образуются 2 пятна, которые однако продвигаются с почти одинаковой скоростью. Аморфная смесь гликозидов, полученная из корней I экстракцией $CHCl_3$-спиртом (3 : 2), образует в этих условиях наряду с пятном II также второе пятно, продвигающееся значительно медленнее. Из семян I, после ферментации содержащимися в семенах ферментами, выделен в качестве основного гликозида фругозид (III), содержание в сухих необезжиренных семенах ~2%. Изучение (с помощью хроматографии на бумаге) экстракта не подвергавшихся ферментации семян показало, что основным гликозидом неферментированных семян является не III, а гликозид более богатый глюкозой (вероятно, дигликозид короглаукигенина). 1,27 *кг* высушенных корней I экстрагируют как описано ранее (Huber H. и др., Helv. chim. acta, 1951, 34, 46, опыт 2) и получают следующие фракции: из эфирного экстракта 3,58 *г* (0,282%), из $CHCl_3$-экстракта 2,87 *г* (0,226%), из $CHCl_3$-спиртового (3 : 2)-экстракта 12,08 *г* (0,955%), из $CHCl_3$-спиртового (2 : 1)-экстракта 112,95 *г* (8,9%). При кристаллизации последней фракции из CH_3OH-эфира получают 28,34 *г* II, т. пл. 170—180°. 2,49 *г* II подвергают распределительной хроматографии на водн. кизельгуре (1 : 1). При вымывании получают следующие фракции: 1) C_6H_6 и C_6H_6-$CHCl_3$ (1 : 1) 38 *мг* аморфного в-ва; 2) C_6H_6-$CHCl_3$ (1 : 1) и $CHCl_3$ 4 *мг*, т. пл. 179—190°; 3) $CHCl_3$ с 0,5—20% н. C_4H_9OH 117 *мг* аморфного в-ва; 4) $CHCl_3$-н. C_4H_9OH (4 : 1) 5 *мг*, т. пл. 200—230° и 137 *мг* аморфного в-ва. При обезжиривании 500 *г* сухих тонкоизмельченных семян I петр. эфиром при 35° выделяют 115 *г* масла. 10 *г* обезжиренных порошкообразных семян I экстрагируют последовательно 50—96%-ным спиртом при 60°. Экстракт упаривают в вакууме при 50° до 25 *мл*, к остатку добавляют 25 *мл* спирта и встряхивают 15 мин. с $Pb(OH)_2$ (из 10 *г* $Pb(OCOCH_3)_2 \cdot 3H_2O$). Фильтруют через кизельгур, к фильтрату добавляют H_2SO_4 до pH 6, упаривают его в вакууме до ~40 *мл* и экстрагируют $CHCl_3$-спиртом (2 : 1) (9 × 100 *мл*). Экстракты промывают водой, разбавляют р-ром Na_2CO_3 и водой, сушат и упаривают в вакууме, получают 173 *мг* в-ва, дающего при хроматографировании на бумаге (*н*-C_4H_9OH-$CH_3C_6H_5$ (1 : 1)-вода, 16 час., 20°) два очень слабых и одно сильное пятно, отличающиеся по значениям R_f от II. 358 *г* обезжиренных порошкообразных семян I смешивают с 1,2 *л* воды, добавляют 5 *мл* толуола и выдерживают 5 дней при 35°. Затем фильтруют через кизельгур, остаток промывают 50%-ным спиртом и экстрагируют 50—96%-ным спиртом (10 × 500 *мл*) при 60°. Объединенный экстракт упаривают в вакууме при 40—50° до 2,7 *л* и обрабатывают петр. эфиром. Водно-спиртовую фазу встряхивают с $Pb(OH)_2$ (из 360 *г* $Pb(OCOCH_3)_2 \cdot 3H_2O$), фильтруют, фильтрат доводят H_2SO_4 до pH 6, упаривают в вакууме до 250 *мл*, экстрагируют эфиром (3 × 250 *мл*), $CHCl_3$ (6 × 150 *мл*) и $CHCl_3$-спиртом (2 : 1) (8 × 300 *мл*) промывают и сушат, как указано выше. При упаривании в вакууме получают аморфные фракции из эфирного экстракта 0,935 *г* (а), из $CHCl_3$-экстракта 0,935 *г* (б) и из $CHCl_3$-спиртового (2 : 1)-экстракта 4,2 *г* (в). При хроматографировании **а** на Al_2O_3 не удалось выделить кристаллов. 0,935 *г* **б** хроматографируют на Al_2O_3. При вымывании выделяют следующие фракции: 1) C_6H_6-$CHCl_3$ (1 : 9), $CHCl_3$ и $CHCl_3$ с 0,5—5% CH_3OH 443 *мг* аморфного в-ва; 2) $CHCl_3$-CH_3OH (9 : 1) 147 *мг* (неочищ.), т. пл. 239—244° (из CH_3OH-эф.), дает депрессию т-ры плавления с III; по цветной р-ции с 84%-ной H_2SO_4 (желтая окраска) отличается как от III, так и от гофрузида; 3) $CHCl_3$-CH_3OH (4 : 1), (1 : 1) и CH_3OH 196 *мг* некристаллич. в-ва. 1,002 *г* **в** выдерживают 48 час. при 20° с 5 *мл* абс. пиридина и 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$. После обычной обработки (экстракция $CHCl_3$) получают 1,167 *г* в-ва, которое при хроматографировании на Al_2O_3 не удается разделить на кристаллич. фракции. 3,015 *г* **в** хроматографируют на водн. кизельгуре (1 : 1). При вымывании получают фракции: 1) $CHCl_3$ 2,15 *г* аморфного в-ва; 2) $CHCl_3$-*н*-C_4H_9OH (9 : 5) 1,33 *г* в-ва, дающего при кристаллизации из CH_3OH-эфира III, т. пл. 238—240°, $[\alpha]_D^{23} - 15{,}1 \pm 2°$ (*c* 1,097; CH_3OH), дает положительные р-ции Раймонда и Легаля, отрицательную р-цию Келлера — Килиани; 3) $CHCl_3$-*н*-C_4H_9OH (9 : 1), (8 : 2) и (1 : 1) 1,582 *мг* аморфного в-ва. 50 *мг* III бензоилируют, как указано ранее (Hunger A. и др., Helv. chim. acta, 1952, 35, 429). После хроматографирования на Al_2O_3 выделяют 55 *мг* тетрабензоилфругозида, т. пл. с 149—153° (из C_6H_6-эф.), $[\alpha]_D^{20} + 16.1 \pm 2°$ (*c* 1,0415; хлф.). III не расщепляется при кипячении 25 мин. 0,1 н. H_2SO_4 в CH_3OH и при ферментации с такадиастазой из *Aspergillus oryzae* или с ферментом из семян *Adenium multiflorum*. 200 *мг* III, 2 *мл* диоксана, 3 *мл* CH_3OH, 45 *мл* ацетона и 0,5 *мл* конц. HCl выдерживают 11 дней при 20°. После обработки (Hunger A. и др., см. ссылку выше) выделяют из $CHCl_3$-экстракта 10 *мг* (неочищ.) α-ангидрокороглаукигенина, т. пл. 232—238° (из CH_3OH-эф.), 26 *мг* (неочищ.) β-ангидрокороглаукигенина, т. пл. 247—250° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]_D^{21} - 18{,}8 \pm 2°$ (*c* 1,0548 в хлф.-CH_3OH (1 : 1)), и 41 *мг* (неочищ.) короглаукигенина, т. пл. 247—250°, $[\alpha]_D^{21} + 25{,}5 \pm 2°$ (*c* 1,085; CH_3OH). Из водн. фазы выделяют D-аллометилозу, т. пл. 140—145° (из CH_3OH-ацетона), $[\alpha]_D^{22} - 1{,}6 \pm 2°$ (мутаротация не наблюдается) (*c* 0,798; вода). Л. Б.

32607. Гликозиды и агликоны. Сообщение 145. Гликозиды семян *Strophanthus arnoldianus* De Wild et Th. Dur. Шиндлер, Рейхштейн (Die Glykoside der Samen von *Strophanthus arnoldianus* De Wild. et Th. Dur. Glykoside und Aglykone, 145. Mitteilung. Schindler O., Reichstein T.), Helv. chim. acta, 1955, 38, № 4, 874—882 (нем.)

Из семян *Strophanthus arnoldianus* De Wild. et. Th. Dur. (I), произрастающего в Бельгийском Конго, выделены (после ферментации с водорастворимой частью содержащихся в семенах ферментов) цимарин (II), выход

0,073%, цимарол (**III**), 0,018%, и К-строфантозид (**IV**), 0,494%. Судя по данным хроматографии на бумаге в семенах присутствует еще большое кол-во К-строфантина-β и неидентифицированного гликозида, R_f которого соответствует эмицимарину. Содержание гликозидов в семенах **I** значительно ниже, чем в *S. kombé* и *S. hispidus*. 150 *г* семян **I** экстрагируют, как описано ранее (Euw J. von и др., Helv. chim. acta, 1951, **34**, 1821) и получают следующие фракции: из эфира 0,323 *г* (**а**), из $CHCl_3$ 0,534 *г* (**б**), из $CHCl_3$-спирта (2 : 1) 0,275 *г* (**в**), из $CHCl_3$-спирта (3 : 2) 0,944 *г* (**г**). Из 0,308 *г* фракции **а** при хроматографировании на Al_2O_3 и вымывании $CHCl_3$ и $CHCl_3$-CH_3OH (99,5 : 0,5 и 99 : 1) выделяют 78 *мг* **II**, т. пл. 200—206° (из ацетона-эф.), $[\alpha]_D^{19} + 38,0 \pm 2°$ (*c* 1,1028; хлф.), ацетильное производное (пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 30°, 24 часа), т. пл. 179—182° (из ацетона-эф.), 182—186° и 195—200° (из CH_3OH-эф), $[\alpha]_D^{19} + 46 \pm 2°$ (*c* 1,072, хлф.). При хроматографировании 0,52 *г* фракции **б** на Al_2O_3 и вымывании $CHCl_3$-CH_3OH (99 : 1) получают 94 *мг* кристаллов с т. пл. 140—148° и 210—225° (смесь **II** и **III**). Смесь 37 *мг* последних в 0,5 *мл* абс. спирта и 17 *мг* реактива Т в 0,3 *мл* CH_3OH и 0,05 *мл* лед. CH_3COOH выдерживают 16 час. при 18°; добавляют 5 *г* льда и экстрагируют $CHCl_3$. Из $CHCl_3$-экстракта после обработки выделяют 8 *мг* **III**, т. пл 228—233° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]_D + 25,9 \pm 4°$ (*c* 0,5631; в 80%-ном CH_3OH) Из водн. фазы после гидролиза (0,7 *мл* конц. HCl, 5 дней), экстракции $CHCl_3$ и обработки получают 8 *мг* строфантидина (**V**), т. пл. 154—158° и 238—245° (из CH_3OH-эф.). 329 *мг* фракции **в** ацетилируют, продукт при хроматографировании на Al_2O_3 не удается разделить на кристаллич. в-ва. 17 *мг* фракции **г** гидролизуют кипячением 30 мин. с 1 *мл* 0,1 н. H_2SO_4 и 1 *мл* CH_3OH, метанол удаляют в вакууме при 20°, водн. р-р нагревают 30 мин. при 65° и экстрагируют $CHCl_3$. Из $CHCl_3$-экстракта после обработки получают остаток (5,5 *мг*), дающий при хроматографировании на бумаге 3 пятна, одно из которых соответствует **V**. 717 *мг* фракции **г** растворяют в абс. спирте, добавляют $CHCl_3$ до помутнения и затравку **IV**, через 24 часа отфильтровывают **IV**, выход 546 *мг*, т. пл. 185—193° (из CH_3OH-хлф), $[\alpha]_D^{22} + 9,85 \pm 2°$ (*c* 1,0148; CH_3OH). 210 *мг* фракции **г** ацетилируют как фракцию **в**, получают 191 *мг* гептаацетил-К-строфантозида, т. пл. 227—229° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]_D^{25} + 9,8 \pm 3°$ (*c* 0,89054; бзл.), $[\alpha]_D^{24} + 2,5 \pm 2°$ (*c* 1,0325; хлф.). Л. Б.

32608. Гликозиды и агликоны. Сообщение 146. Гликозиды семян *Strophanthus tholloni* Franch. и *S. tholloni var. gardeniiflorus* (Gilg) Monach. Эйв, Шиндлер, Рейхштейн (Die Glykoside der Samen von *Strophanthus tholloni* Franch. und *S. tholloni var. gardeniiflorus* (Gilg) Monach. Glykoside und Aglykone, 146. Mitteilung. Euw J. von, Schindler Ol., Reichstein T.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 4, 987—1001 (нем.)

Из семян строфанта *Strophanthus tholloni* Franch. (**I**), произрастающего в Камеруне и Бельгийском Конго, выделены (после ферментации) сарментозиды А (**II**), Е (**III**) и С и в-во, не полученное в чистом виде и названное авторами «в-во U» (**IV**). Вероятно, в семенах **I** содержатся также сарментозид **II** и другие гликозиды, трудно отделимые от **II**, в частности следы сильнополярного гликозида, продвигающегося при хроматографировании на бумаге медленнее, чем уабаин. **II** и **III** являются также главными гликозидами семян *Strophanthus tholloni var. gardeniiflorus* (Gilg) Monach. (**V**), произрастающего в Анголе. Семена **V** содержат также следы сарновида (**VI**) и панстрозида (**VII**). При испытании на кошках смертельная доза **II** составляла 0,0967 ± 0,0037 *мг* на 1 *кг* живого веса. **III** практически неактивен. 18 *г* семян **V** обрабатывают, как описано ранее (Euw J. von и др., Helv. chim. acta, 1951, **34**, 1821) и получают следующие фракции: 1) из эфирного экстракта 69 *мг* (**а**); 2) из $CHCl_3$-экстракта 26 *мг* (**б**); 3) из $CHCl_3$-спиртового (2 : 1) экстракта 630 *мг* (**в**). Из фракции **а** при хроматографировании на Al_2O_3 и вымывании $CHCl_3$-CH_3OH (99,5 : 0,5) выделяют 0,6 *мг* неидентифицированного в-ва, т. пл. 216—219° (из CH_3OH-эф.), дает положительную р-цию Кедде и желтую окраску с 84%-ной H_2SO_4. Фракция **б** дает при хроматографировании на Al_2O_3 и вымывании $CHCl_3$-CH_3OH (99,5 : 0,5) 2,3 *мг* **VII**, т. пл. 220—230° (из CH_3OH-эф.). Вымыванием $CHCl_3$-CH_3OH (99 : 1) выделяют 0,8 *мг* **VI**, т. пл. 198—215°. Данные хроматографирования на бумаге указывают на неоднородность препаратов **VI** и **VII**. Фракция **в** кристаллизуется из CH_3OH-эфирного р-ра при длительном стоянии. После перекристаллизации из CH_3OH получают 230 *мг* «кристаллизата Т» (**VIII**), т. пл. 230—235°, состоящего, судя по данным хроматографирования на бумаге, главным образом из **II** и **III**. 500 *г* семян **I** экстрагируют по ранее описанному методу (см. ссылку выше) и получают следующие фракции: 1) из эфирного экстракта 4,6 *г* (**г**); 2) из $CHCl_3$-экстракта 0,917 *г* (**д**); 3) из $CHCl_3$-спиртового экстракта 14,0 *г* (**е**). Фракцию **г** очищают, как описано ранее (Schindler O. и др., Helv. chim. acta, 1952, **35**, 673), распределением между 80%-ным CH_3OH и петр. эфиром. Водн. метанольную фазу упаривают в вакууме, экстрагируют $CHCl_3$, остаток (0,807 *г*) хроматографируют на Al_2O_3. Вымыванием C_6H_6-$CHCl_3$ (1 : 4) и C_6H_6 выделяют в-во с т. пл. 283—285° (из CH_3OH-хлф.), а вымыванием $CHCl_3$-CH_3OH (99 : 1) в-во (6 *мг*) с т. пл. 321—325° (из ацетона-эф.); оба в-ва неидентифицированы, пробы Легаля и Раймонда отрицательны. Фракция **д** дает при хроматографировании на Al_2O_3 и вымывании $CHCl_3$ 3 *мг* неидентифицированного в-ва с т. пл. 115—125° (из эф.-петр. эф.), р-ции Легаля и Раймонда отрицательны. Фракция **е** кристаллизуется при стоянии из CH_3OH-эфирного р-ра, выделяя 2,3 *г* **VIII**, т. пл. 244—250°, который хроматографированием на Al_2O_3 разделить не удается. 200 *мг* **VIII** ацетилируют (3 *мл* пиридина, 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 32°, 14 час.) и продукт хроматографируют на Al_2O_3; $CHCl_3$ вымывают ацетилсарментозид С, т. пл. 190° и 255—260° (из CH_3OH-эф.). Вымыванием $CHCl_3$-CH_3OH (99,5 : 0,5) выделяют 49 *мг* ацетилсарментозида А, т. пл. 168—172° (из ацетона-эф.), $[\alpha]_D^{19} -47,1 \pm 3°$ (*c* 0,8806; хлф.), и 10 *мг* неидентифицированного в-ва с т. пл 230—235° (из CH_3OH-эф.). Смесью $CHCl_3$ — CH_3OH (99 : 1) вымывают 64 *мг* ацетилсарментозида Е, т. пл. 300—305° (из хлф.-эф.), $[\alpha]_D^{19} -29,5 \pm 2°$ (*c* 0,9471; хлф.). 2,028 *г* **VIII** подвергают распределительной хроматографии на водн. кизельгуре (1 : 1) с подвижными фазами *н*-C_4H_9OH-C_6H_6 (1 : 1) и *н*-C_4H_9OH, насыщ. водой, и выделяют 680 *мг* **III**, т. пл. 271—272° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]_D^{25} -40,1 \pm 2°$ (*c* 1,0986; в 95%-ном диоксане), 523 *мг* **II**, т. пл. 241—245° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]_D^{25} -38,7 \pm 3°$ (*c* 0,8984; в 95%-ном диоксане), и аморфную фракцию, содержащую, судя по данным хроматографирования на бумаге, **IV**. Л. Б.

32609. Гликозиды и агликоны. Сообщение 147. Гликозиды *Adenium lugardii* N. E. Br. Штрибель, Тамм, Рейхштейн (Die Glykoside von *Adenium lugardii* N. E. Br. Glykoside und Aglykone, 147. Mitteilung. Striebel P. R., Tamm Ch.,

Reichstein T.), Helv. chim. acta, 1955, 38, № 4, 1001—1013 (нем.)

Из наземной части растений *Adenium lugardii* (**I**) сем. *Apocynaceae*, произрастающих в Юго-Западной Африке, выделены гликозиды (в скобках приведено содержание в % в невысушенном материале): эхужин (**II**) (0,057), хонгелозид А (**III**) (0,028) и сомалин (**IV**) (0,019). Хроматографированием на бумаге доказано наличие в **I** еще одного гликозида, названного авторами в-вом А (**V**). **V** дает положительную р-цию Раймонда (РР) и более полярен, чем **II**. От других в-в, дающих положительную РР, **V** отделяют обработкой глюкозидазой (**VI**), полученной из дрожжей. Вероятно, **V** представляет собой смесь одоротриозида G с диглюкозидостромезидом или с диглюкозидо-16-ангидростромезидом. При ферментативном расщеплении концентратов экстрактов **I** под влиянием **VI** из семян *Adenium multiflorum* получена смесь моногликозидов, из которой (после ацетилирования) выделены два кристаллич. ацетата: ацетат В (**VII**), представляющий собой О-диацетилодорозид Н, и ацетат С (**VIII**). Возможно, что **VII** является смесью примерно равных частей О-триацетилстроспезида и О-диацетил-1-6-ангидростроспезида. 7,18 *кг* измельченных стеблей и листьев **I** и примерно такое же кол-во спирта оставляют стоять при 20°. После обработки по ранее описанному методу (Hess J. S. и др., Helv. chim. acta, 1952, 35, 2202) получают следующие аморфные фракции: 1) из эфирного экстракта 19,12 *г* (**а**); 2) из $CHCl_3$-экстракта 2,99 *г* (**б**); 3) из $CHCl_3$-C_2H_5OH (2 : 1)-экстракта 27,82 *г* (**в**). В р-р 12,12 *г* фракции **а** в эфире вносят затравки **III**, **IV** и хонгелина и оставляют смесь на 3 недели при 20°, после чего фильтрованием отделяют 0,99 *г* (неочищ.) **III**, т. пл. 208—213° (и CH_3OH-эф.), $[\alpha]_D^{18}$—13,9 ± 2° (*c* 1,15; CH_3OH), бензоат (C_6H_5COCl, абс. пиридин, 0° 2 часа, 20°, 18 час.) не кристаллизуется, ацетильное производное (абс. пиридин ($CH_3CO)_2$ 0,20°, 4 дня), т. пл. 161—163° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]_D^{24} + 25{,}7 \pm 2°$ (*c* 1,01; в хлф.). Маточный р-р от **III** упаривают, растворяют в CH_3OH и экстрагируют петр. эфиром. Водн. метанольный р-р освобождают в вакууме от CH_3OH, экстрагируют $CHCl_3$, экстракт упаривают досуха, из остатка (10,53 *г*) выделяют 2,4 *г* (неочищ.) **IV**, т. пл. 109—147° (из CH_3OH-эф., затем из CH_3OH), $[\alpha]_D^{17} + 14{,}6 \pm 2°$ (*c* 0,893; хлф.). Маточный р-р после кристаллизации **IV** хроматографируют на смеси силикат магния-кизельгур (**IX**) При вымывании эфиром выделяют 317 *мг* неочищ. **III** и неидентифицированное в-во с т. пл. 110—115° (65 *мг*). Хроматографированием на **IX** и вымыванием C_6H_6-$CHCl_3$ (1 : 2) из 2,09 *г* фракции **б** выделено неидентифицированное в-во (20 *мг*), т. пл. 124—129° (из CH_3OH-эф.), дающее отрицательные р-ции РР, Легаля и Келлера — Килиани, и не дающее окраску с 84%-ной H_2SO_4. При ацетилировании фракции **в** (абс. пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 22°, 48 час.) и хроматографировании на **IX** выделены лишь следы кристаллов. Водн. р-р 26 *г* фракции **в** экстрагируют последовательно $CHCl_3$, $CHCl_3$-C_2H_5OH (9 : 1) и $CHCl_3$-C_2H_5OH (2 : 1). Экстракты подвергают противоточному распределению (вода, 2 н. р-р Na_2CO_3, вода), сушат и упаривают. Остаток $CHCl_3$-экстракта (0,29 *г*) аморфен, РР отрицательна. Остаток $CHCl_3$-C_2H_5OH (9 : 1)-экстракта (4,11 *г*) не кристаллизуется после хроматографирования на **IX**, РР положительна. Остаток $CHCl_3$-C_2H_5OH (2 : 1)-экстракта (21,21 *г*) (РР положительна) хроматографируют на **IX**. Смесью $CHCl_3$-CH_3OH (4 : 1) вымывают 5,337 *г* (неочищ.) **II**, т. пл. 135—140° и 169—173° (из CH_3OH-эф., затем CH_3OH-$CHCl_3$), $[\alpha]_D^{24}$—7 ± 2° (*c* 1,263; хлф.), гептаацетильное производное (абс. пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 20°, 2 дня), т. пл 146—149° (из CH_3OH-эф.), 216—219° (из C_6H_6-эф.), $[\alpha]_D^{20}$—2,3 ± 2° (*c* 0,820; в хлф.) Вымыванием $CHCl_3$-CH_3OH (3 : 2 и 2 : 3) получают аморфную фракцию, которую объединяют с маточным р-ром от **II**. Р-р объединенной аморфной фракции (16,8 *г*) в 70 *мл* воды, 400 *мл* фильтрата автолизата пивных дрожжей, фильтрат 190 *г* увлажненных пивных дрожжей и 6 *мл* толуола выдерживают 4 дня при 37°, упаривают в вакууме до 100 *мл*, добавляют 800 *мл* C_2H_5OH, фильтруют, фильтрат при 40° упаривают досуха, остаток суспендируют в воде и экстрагируют последовательно эфиром, $CHCl_3$, $CHCl_3$-C_2H_5OH (9 : 1), $CHCl_3$-C_2H_5OH (4 : 1) и $CHCl_3$-C_2H_5OH (2 : 1). Из $CHCl_3$-C_2H_5OH (9 : 1)-экстракта получают 0,329 *г* в-ва, содержащего по данным хроматографии на бумаге главным образом эхубиозид (**X**) и немного **II**. Остаток $CHCl_3$-C_2H_5OH (4 : 1) экстракта (6,163 *г*) содержит, судя по данным хроматографирования на бумаге, главным образом **II** и немного **X**. По тем же данным, остаток $CHCl_3$-C_2H_5OH (2 : 1)-экстракта (**XI**) (8,581 *г*) содержит только **V**. Хроматографирование **XI** на **IX** не привело к кристаллич. в-ву. При действии на **XI** такадиастазы (36°, 4 дня) и обработке по методу, описанному ранее (см. ссылку выше), выделены препараты, содержащие, судя по данным хроматографирования на бумаге, следы **II**, **X** и **V**. 250 *мг* **XI** (очищ. хроматографированием на **IX**), 20 *мл* CH_3OH и 20 *мл* 0,1 н. H_2SO_4 кипятят 35 мин., CH_3OH удаляют в вакууме, остаток экстрагируют последовательно $CHCl_3$ и $CHCl_3$-C_2H_5OH (2 : 1). Из $CHCl_3$-экстракта выделяют 8 *мг* (неочищ.) дигитоксигенина, т. пл. 244—246° (из CH_3OH-эф.), образовавшегося, вероятно, из **II**. $CHCl_3$-C_2H_5OH (2 : 1)-экстракт содержит, согласно данным хроматографирования на бумаге, **V**. Р-р 8 *г* **XI** в 100 *мл* воды, суспензию 8 *г* препарата **VI** из семян *Adenium multiflorum* в 100 *мл* воды и 5 *мл* толуола выдерживают при периодич. встряхивании 3 дня при 36° и обрабатывают, как при ферментации, дрожжами. Остаток $CHCl_3$-экстракта (3 336 *г*) (**XII**) не дает кристаллич. в-в при хроматографировании на **IX** и на Al_2O_3. 3,02 *г* **XII** ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ в пиридине (20°, 2 дня). После обработки и хроматографирования на Al_2O_3 выделяют 441 *мг* (неочищ.) **VII**, т. пл. 227—229° и 242—245° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]_D^{21} + 8{,}9 \pm 2°$ (*c* 1,0736; в $CHCl_3$), и 512 *мг* **VIII**, т. пл. 217—218,5° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]_D^{18}$—33,7 ± 2° (*c* 1,0418; хлф.). Приведены данные УФ-спектров для **III**, **IV**, **VII** и **VIII**. Л. Б.

32610. Гликозиды и агликоны. Сообщение 148. Строение аковенозида А. 2 сообщение. Шлегель, Тамм, Рейхштейн (Die Konstitution von Acovenosid A. 2. Mitteilung. Glykoside und Aglykone. 148. Mitteilung. **Schlegel W., Tamm Ch., Reichstein T.**), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 4, 1013—1025 (нем.)

Показано, что аковенозигенин А (**I**), агликон, образующийся при кислотном расщеплении аковенозида А (**II**), является 1β, 3β, 14-триоксикарденолидом. Озонолиз 1,3-диацетата **I** приводит к аморфному 1,3-диацетату 14β-прегнантетрол-1β, 3β, 14,21-она-20 (**III**), образующему при окислении CrO_3 21 → 14-лактон 1,3-диацетат 1β, 3β, 14-триокси-20-кето-14β-прегнановой-21 к-ты (**IV**). Этим доказано, что боковая цепь и 14-OH-группа **II** обладают одинаковой (β)-ориентацией. При окислении $NaJO_4$ и последующей этерификации **III** дает метиловый эфир 1,3-диацетата 1β, 3β, 14-триокси-14-этиановой к-ты (**V**), превращенный дегидратацией и последующим гидрированием и щелочным или кислым гидролизом в метиловый эфир 1β, 3β-диоксиэтиановой к-ты (**VI**). Избирательное окисле-

ние **VI** N-бромацетамидом приводит к метиловому эфиру 1β-окси-3-кетоэтиановой к-ты (**VII**), ацетат которого уже при хроматографии на Al_2O_3 отщепляет CH_3COOH, образуя метиловый эфир Δ^1-3-кетоэтиановой

I R = H, R′ = —C=CHCOOCH₂ (кольцо), III R = CH_3COO, R′ = $COCH_2OH$; V R = CH_3COO, R′ = $COOCH_3$

к-ты (**VIII**). **VIII** может быть получен также непосредственно из **VII** под влиянием реактива Т. При каталитич. гидрировании **VIII** дает известный метиловый эфир 3-кетоэтиановой к-ты (**IX**), чем доказывается принадлежность **I** к стероидному ряду, 17-положение бутенолидного кольца и 3-положение гидроксила в **I**. Δ^1-Положение двойной связи в **VIII**, а следовательно, и 1-положение OH-группы в **I** доказано его превращением под влиянием щел. H_2O_2 в мягких условиях в метиловый эфир 1,2ξ-оксидо-3-кетоэтиановой к-ты (**X**). 1-положение OH-группы в **I** следует также из того факта, что **VI** не окисляется $NaJO_4$ при 20°. При испытании на кошках средняя смертельная доза составляет для **I** 0,6984 ± 0,0757, а для **II** 0,2357 ± 0,016 *мг/кг* живого веса. Поскольку все известные 3α-карденолиды физиологически неактивны, 3-OH-группа в **I**, вероятно, β-ориентирована, что подтверждается также инертностью CH_3COO-групп в диацетате **VI** при гидролизе. При обработке $COCl_2$ **VI** дает метиловый эфир 1β, 3β-циклокарбодиоксиэтиановой к-ты (**XI**), что указывает на *цис*-положение 1,3 OH-групп, т. е. на β-ориентацию 1-гидроксила. Оптич. вращение **I** и **II** показывает, что гликозидная часть **II** (аковеноза) (**XII**) связана с **I** α-гликозидной связью. **XII** является углеводом L-ряда. Вычислены значения ΔM_D для 1 β-OH-группы (—47,1 ± 13,5° в хлф.) и для 1β-CH_3COO-группы (—145,2 ± 16° в CH_3OH и 150,7 ± 12° в хлф.). При экстракции 1,6 *кг* семян *Acokanthera friesiorum* Markgr. по ранее описанному методу (Euw J. v. и др., Helv. chim. acta, 1950, **33**, 485; РЖХим, 1955, 52032) выделено 29,3 *г* **II**, т. пл. 220—223° (из CH_3OH-эф.). Гидролиз 10,116 *г* **II** (Euw J. v и др., см. ссылку выше) приводит к ангидроаковенозиденину А, выход 0,46 *г*, т. пл. 252—260°, ангидроаковенозиду А, выход 1,34 *г*, т. пл. 222—234°, и **I**, выход 0,72 *г*, т. пл. 218—222°, диацетат, т. пл. 220—239° (из ацетона-эф.). При озонировании по ранее описанному методу (Tamm Ch. и др., Helv. chim. acta, 1951, **34**, 1224) диацетат **I** (2,086 *г*) дает **III**, выход 1,754 *г*. 180 *мг* неочищ. **III** окисляют 1,17 *экв* CrO_3 в лед. CH_3COOH (20°, 24 часа), добавляют 2 *мл* CH_3OH и оставляют на 14 час. После обработки и хроматографирования на силикагеле получают **IV**, выход 53 *мг*, т. пл. 218—220° и 249—251° (из ацетона-эф.), $[\alpha]_D^{26}$ — 82,1 ± 2° (*c* 1,174). 980 *мг* неочищ. **III**, 170 *мл* CH_3OH, 2,5 *г* $NaJO_4$ и 200 *мл* воды выдерживают 14 час. при 20°. CH_3OH удаляют в вакууме, остаток экстрагируют $CHCl_3$-эфиром (1 : 3), экстракт промывают 2 н. р-ром Na_2CO_3 и водой. Объединенную водно-щел. фазу подкисляют и экстрагируют $CHCl_3$-эфиром (1 : 3). После обработки, метилирования (CH_2N_2) и ацетилирования (пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 20°, 40 час.) получают 740 *мг* **V**, т. пл. 150—153° (из эф.-пентана). К р-ру 1,2 *г* **V** в 12 *мл* абс. пиридина добавляют при —15° 1,2 *мл* $SOCl_2$ и выдерживают смесь 30 мин. при —15°. После добавления льда, экстракции эфиром и обычной обработки выделяют диацетат метилового эфира Δ^{14}-1β, 3β-диоксиэтиеновой к-ты (**XIII**), выход 1,1 *г*, т. пл. 192—195° (из эф.-пентана). 1,067 *г* **XIII** в лед. CH_3COOH гидрируют с Pt в диацетат метилового эфира 1β, 3β-диоксиэтиановой к-ты (**XIV**), выход 874 *мг*, т. пл. 170—173° (из эф.-пентана), $[\alpha]_D^{25}$ + 8,7 ± 1° (*c* 2,0742), $[\alpha]_D^{22}$ + 16,8 ± 2° (*c* 1,3238; в CH_3OH). При кислотном гидролизе (1%-ный метанольный р-р HCl, 20°, 24 часа) 414 *мг* **XIV** дают **VI**, выход 252 *мг*, т. пл. 222—225° (из ацетона), $[\alpha]_D^{25}$ + 37,8 ± 2° (*c* 1,2701). Аналогичный результат получен при омылении **XIV** водно-метанольным р-ром KOH (22°, 28 час.) и реэтерификации (CH_2N_2, 20°, 20 мин.). При попытке частичного метанолиза **XIV** (0,1%-ный метанольный р-р HCl, 22°, 20 час.), кроме **VI** и **XIV**, не удалось выделить кристаллич. продуктов. 330 *мг* **VI** в 15 *мл* *трет*-C_4H_9OH обрабатывают смесью 730 *мг* N-бромацетамида, 1,7 *мл* воды и 1,7 *мл* пиридина. Через 48 час. (36°) добавляют 2 *г* KJ, экстрагируют эфиром, экстракт промывают H_2SO_4, р-рами тиосульфата и соды, водой и после дебромирования Zn-пылью в лед. CH_3COOH выделяют **VII**, т. пл. 165—168° (из хлф.-эф.-пентана), $[\alpha]_D^{21}$ + 65,0 ± 2° (*c* 0,806). 146 *мг* неочищ. **VII** ацетилируют (пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 36°, 24 часа), продукт очищают хроматографированием на Al_2O_3 и обработкой реактивом Т. Получают **VIII**, выход 77 *мг*, т. пл. 129—131° (из эф.-пентана), $[\alpha]_D^{24}$ + 181,6 ± 1,5° (*c* 1,7164). Обработка 300 *мг* неочищ. **VII** реактивом Т и хроматографированием на Al_2O_3 также приводит к **VIII**, выход 168 *мг*. К р-ру 100 *мг* **VIII** в 5 *мл* диоксана добавляют одновременно р-р 0,4 *мл* 25%-ной H_2O_2 в 3 *мл* диоксана и р-р 0,8 *мл* 8%-ного водн. NaOH в 3 *мл* диоксана (20°, 10 мин.). Смесь перемешивают 2 часа и оставляют на 15 час. при 20°. После обработки и хроматографирования на Al_2O_3 получают **X**, выход 27 *мг*, т. пл. 163—166° (из эф.-пентана), $[\alpha]_D^{25}$ + 21,2 ± 2° (*c* 0,8577), и неидентифицированную кислую фракцию, выход 57 *мг*. 42 *мг* **VIII** гидрируют в циклогексане с 10%-ным Pd/C и затем в лед. CH_3COOH с PtO_2, фильтруют, фильтрат окисляют 1 *мл* 2%-ного р-ра CrO_3 в лед CH_3COOH (20°, 1 час), добавляют одну каплю CH_3OH и оставляют на 2 часа. После обработки и хроматографирования на Al_2O_3 получают **IX**, выход 8,5 *мг*, т. пл. 150—152°, $[\alpha]_D^{23}$ + 70,9 ± 3° (*c* 0,7365). К р-ру 150 *мг* **VI** в 10 *мл* $CHCl_3$, не содержащего спирта, и 6 *мл* абс. пиридина добавляют при —18° 20 *мл* 10%-ного р-ра $COCl_2$ в толуоле. Смесь выдерживают 1,5 часа при —18° и 2 часа при 20°. После обработки и хроматографирования на Al_2O_3 выделяют **XI**, выход 43 *мг*, т. пл. 274—276° (из $CHCl_3$-эф.-пентана), $[\alpha]_D^{25}$ + 11,4 ± 3° (*c* 0,7893), и 40 *мг* исходного **VI**. При щел. гидролизе (3%-ный метанольный р-р KOH, кипячение 3 часа) **XI** дает **VI**. $[\alpha]_D$ определены в $CHCl_3$, исключения оговорены. Приведены данные УФ-спектров для **IV**, **VII**, **VIII** и **X**. Л. Б.

32611. Гликозиды и агликоны. Сообщение 149. Разделение «кристаллизата № 800». Арриагозид, госсвейлозид и валлозид. Хегедюш, Рейхштейн (Trennung von «Kristallisat Nr. 800». Arriagosid, Gosweilosid und Wallosid. Glykoside und Aglykone, 149. Mittellung. Hegedüs H., Reichstein T.), Helv. chim., acta, 1955, **38**, № 5, 1133—1146 (нем.)

Установлено, что «гликозид 800» (**I**), выделенный ранее из семян *Strophantus intermedius* Pax (Euw J. von и др., Helv. chim. acta, 1951, **34**, 1821), не однороден. Распределительной хроматографией на бумаге

в системе вода-бутанол-толуол из **I** выделены арриагозид $C_{30}H_{46}O_9$ (**II**), госвейлозид $C_{30}H_{44}O_9$ (**III**) и валлозид $C_{30}H_{44-46}O_{10}$ (**IV**). **I** содержит одну CH_3O-группу, поэтому вероятно, что и в молекулах **II**, **III** и **IV** имеется по одной CH_3O-группе. Судя по УФ-спектру **II**, **III** и **IV** содержат бутенолидное кольцо. **IV** не содержит CO-группы, ацетильное производное **IV** (**V**) является либо триацетатом, либо диацетатом гидратной формы. **V** не окисляется CrO_3 в лед. CH_3COOH и, следовательно, не содержит гидроксильных или альдегидных групп. При кислом гидролизе **IV** расщепляется на валлогенин $C_{23}H_{32}O_6$ (**VI**) и углевод, образующий при окислении лактон D-дигиталоновой к-ты (**VII**). Вероятно, **VI** содержит бутанолидное кольцо, окисное кольцо, две ацетилирующиеся OH-группы и одну третичную OH-группу. Сравнением разностей молекулярных вращений установлено, что **VI** и **VII** соединены β-гликозидной связью. **VI** получен также при гидролизе **I** HCl в смеси диоксана с ацетоном или в CH_3COOH. В последнем случае выделена также D-дигиталоза (**VIII**), поэтому вероятно, что углевод в **II**, **III** и **IV** содержит **VIII**. Сравнение УФ-спектров продукта, образующегося при обработке **I** (20°, 2,5 часа) конц. HCl, и диангидрогитоксигенина показывает, что **II**, **III** и **IV** не содержит 16-OH-группы. **I** выделен также из смеси семян *Strophantus schuchardtii* Pax и *S. gosweileri* H. Hess. и, повидимому, идентичен продукту, полученному ранее (Salmon M. R., и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 4536). 1,096 *г* неочищ. **I** подвергают распределительной хроматографии на бумаге по методу, описанному ранее (РЖХим, 1955, 52036) и выделяют **II**, выход 11 *мг*, т. пл. 252—254° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]_D^{27} -41{,}8 \pm 3°$ (*c* 0,87947; CH_3OH), при формилировании, ацетилировании и бензоилировании не дает кристаллич. продуктов; **III**, выход 117 *мг*, т. пл. 266—267° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]_D^{27} -30{,}3 \pm 3°$ (*c* 0,8005; CH_3OH), не дает кристаллич. ацетата и бензоата; *бис*-3,5-динитробензоат **III**, аморфный порошок, т. пл. 205—215°; **IV**, т. пл. 236—241° (из CH_3OH-эф.); $[\alpha]_D^{27} -22{,}8 \pm 2°$ (*c* 1,02938; CH_3OH), три- (?)- ацетат, т. пл. 273—277° (разл.; из ацетона-эф.), т. пл. 214—215° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]_D^{21} -3{,}6 \pm 3°$ (*c* 0,8689; CH_3OH), три- (?)- бензоат, т. пл. 281—283° (разл.; из CH_3OH), $[\alpha]_D^{21} +19{,}2 \pm 3°$ (*c* 0,8313; хлф.). Р-р 73 *мг* **VI** в 10 *мл* смеси диоксана с ацетоном (1 : 1) и 0,1 *мл* конц. HCl выдерживают 10 дней при 20°, добавляют 10 *мл* воды, упаривают в вакууме до 20 *мл*, экстрагируют $CHCl_3$ и смесью $CHCl_3$-спирт (2 : 1). Из водн. фазы выделяют 11 *мг* сахарного сиропа, образующего при окислении бромной водой **VII**, выход 9 *мг*, т. пл. 136—138° (из ацетона-эф.). Из $CHCl_3$-экстракта получают 26 *мг* **VI**, т. пл. 248—252° (из CH_3OH-эф.); ацетат, т. пл. 262—266° (из CH_3OH), $[\alpha]_D^{25} -12{,}3 \pm 3°$ (*c* 0,8909; ацетон). При гидролизе 200 *мг* **I** (0,2 *мл* конц. HCl, 10 *мл* диоксана, 10 *мл* ацетона, 20°, 11 дней) получено 28 *мг* **VI**, т. пл. 256—259° (разл.; из CH_3OH-эф.), $[\alpha]_D^{19} -21{,}9 \pm 2°$ (*c* 1,004; CH_3OH), и 14 *мг* смеси сахаров. Гидролиз 200 *мг* **I** с 2 *мл* смеси CH_3COOH-вода-конц. HCl (3,5 : 5,5 : 1) (100°, 1 час) приводит к неидентифицированному генину, выход 1 *мг*, т. пл. 264—267° (из CH_3OH-эф.), и к **VIII**, выход 36 *мг*, т. пл. 99—101° (из ацетона-эф.), $[\alpha]_D^{25} +104{,}5 \pm 3°$ (*c* 0,7905; в воде через 5 час.). 50 *мг* интермедиозида (**IX**) дают при кипячении (1 час) с 3,5-$(NO_2)_2C_6H_3COCl$ в пиридине *бис*-3,5-динитробензоат **IX**, выход 46 *мг*, т. пл. 190—194° (из ацетона-эф.), $[\alpha]_D^{22} -19{,}5 \pm 3°$ (*c* 0,922; ацетон). Даны кривые УФ-спектров **II**, **III**, **IV**, **VI** и некоторых производных. Приведена таблица цветных р-ций **II**, **III**, **IV**, **V**, **VI** и ацетата **VI** с NaOH в спирте, 84%-ной H_2SO_4, конц. H_2SO_4. **II**—**VI** дают отрицательные результаты при проведении р-ции Келлера — Килиани, р-ции на 11,12-кетольную группировку и р-ции с $C(NO_2)_4$. Т-ры плавления исправлены. Л. Б.

32612. Получение химическим и биохимическим путем меченных C^{14} производных дигитоксигенина, влияющих на сердечную деятельность. Т у р б а, Ш о л ь т и с с е к (Markierung von herzakiven Derivaten des Digitoxigenins mit ^{14}C durch chemische und Biosynthese. T u r b a F., S c h o l t i s s e k C h.), Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem., 1954, **296**, № 1-2, 87—96 (нем.)

Синтезированы дигитоксигенин ацетат (**I**) с C^{14} в ацетильной группе, дигитоксигенин-β-*d*-глюкозид (**II**) с C^{14} в остатке глюкозы и дигитоксигенинацетат (**III**) с C^{14} в лактоновом кольце. 131 *мг* дигитоксигенина (**IV**), полученного гидролизом дигитоксина, и 150 *мг* плавленого $CH_3C^{14}OONa$ (**V**) обработаны меченым уксусным ангидридом (**VI**), полученным из 89 *мг* **V** и 0,15 *мл* обычного CH_3COCl. Смесь нагревали 1 час при 120°.

I R = C = CHC(O)OCH₂ (кольцо)

III R = C = CHC*(O)OCH₂ (кольцо)

VIII R = COCH₂OCOCHO

IX R = COCH₂OH

Добавляли еще 0,5 *мл* обычного **VI**, грели смесь далее и выливали в воду. После нейтр-ции $KHCO_3$, отфильтровывания и перекристаллизации из водн. спирта получен **I**, выход 86% (от **IV**). Меченая глюкоза (**VII**) получена из листьев герани при оставлении их на 24 часа в темноте и последующим выставлении на солнечный свет в атмосфере $C^{14}O_2$ (из $BaC^{14}O_3$ и H_3PO_4); экстрагированный крахмал был гидролизован до **VII** по Ливингстону и Мидису (J. gen. Physiol., 1947, **31**, 75). **VII** переведена в ацетобромглюкозу, которая с **IV** превращена в **II**. **III** получен расщеплением лактонового кольца у нерадиоактивного **I** озоном и далее Zn и CH_3COOH по Мейеру и Рейхштейну (Helv. chim. acta, 1947, **30**, 1508), омылением образующегося глиоксилового эфира (**VIII**) р-ром $KHCO_3$, этерификацией моноацетата кетотриола (**IX**) обычным **VI** до диацетата, замыканием лактонового кольца посредством $CH_2BrC^{14}OOCH_3$ (**X**) по Реформатскому, отщеплением молекулы воды обработкой разб. HCl и ацетилированием. **X** получен бромированием $CH_3C^{14}OOH$ в присутствии **VI** и пиридина и этерификацией образующейся бромуксусной к-ты диазометаном. Очистка **III** производилась хроматографич. путем на активном $ZnCO_3$ или Al_2O_3 и вымыванием с помощью этилацетата (ацетон вызывает частичное разложение). **III** имел активность 400 000 частиц в мин. на 1 *мг*. Идентичность продуктов установлена по их УФ-спектру. **I** и **II** пригодны для опытов in vitro (соединение с органопротеинами и т. п.). При экспериментах in vivo возможно отщепление меченого остатка; в этом случае измерение активности не может служить мерилом конц-ии самостоятельно действующего аглюкона. **III** лишен этого недостатка и пригоден также для опытов по обмену в-в. С помощью **III** установлена необратимость процесса соединения продуктов дигиталиса с сердечной мышцей, **III** не вымывается из сердца лягушки, хотя биологич. эффект при этом исчезает. Я. К.

32613. Исследование растений Аргентины. XIII. Выделение β-ситостерина и сахарозы из коры *Fagara coco* (Gill)Engl. К о м и н (Estudios sobre plantas Argentinas. XIII. Aislamiento de β-sitosterol y de sacarosa de la corteza del *Fagara coco* (Gill) Engl. C o m i n J o r g e),

An. Asoc. quim. argentina, 1954, **42**, № 3, 132—138 (исп.)

Из спирт. экстракта коры выделены: N-метилизокоридин, а также β-ситостерин (выход 0,036%) и сахароза. Э. Г.

32614. Алкалоиды чемерицы. I. Некоторые эфиры цевина и состав «Цевиндикалия». Вейделек, Трчка (Veratrové alkaloidy. I. Některé estery cevinu a složenì «cevindikalia». Vejdělek Zdeněk J., Trčka Václav), Chem. listy, 1955, **49**, № 4, 529—538 чеш.)

Изучено влияние ацильной группы у некоторых эфиров цевина и протоцевина на токсичность и способность снижать кровяное давление: найдено, что за исключением вератридина и цевадина, соответствующие дозы различных эфиров мало различаются между собой. При получении моноацильных производных исходили из «цевинкалия» (I), получаемого путем перекристаллизации «цевиндикалия» (II) из спирта. При р-циях II с ацилхлоридами (AX) в безвод. среде образуется только моноацильное производное и K-соль ацилирующей к-ты. Этиловый эфир, который должен был бы получаться по Гессу и Мору (Hess K., Mohr H., Ber., 1919, **52**, 1984), получить не удалось. Проведенные р-ции с AX подтверждают формулу I, предложенную ранее Аутерхоффом (РЖХим, 1954, 30649). II получается путем кипячения (2 часа) р-ра вератрина и KOH в спирте с последующим охлаждением. Продукт, промытый спиртом и эфиром, содержит ∼3% K_2CO_3. При нагревании II с абс. спиртом и отгонке части р-рителя в струе N_2 получается I, $C_{27}H_{42}O_8NK$. Кипячением I с AX в эфире, в атмосфере N_2, с последующими отгонкой эфира, экстракцией $CHCl_3$, выпариванием, осаждением р-ра в CH_3COOH аммиаком, новой экстракцией $CHCl_3$ и хроматографией выпаренного остатка на Al_2O_3 получены следующие эфиры (даны последовательно: т. пл. в °C, $[\alpha]^{20}_D$, токсичность в *мг/кг* (мыши), доза для снижения кровяного давления на 10 *мм* (у кроликов внутривенно)): ацетилцевин, 168—170, —3,35°, 175,0, 0,02 —1,0; хлоргидрат, 248—250, +7°, —; бензоилцевин, 159—161, + 10,4°, 62,0, 0,02—0,05; анизоилцевин, 139—140, + 11,6°, 145,0, 0,02—0,05; вератроилцевин, 147—149, +12,3, 170,0, 0,02—0,1; 3,4,5-триметоксибензоилцевин, 152—153, +8,0°, 175,0 0,02—1,0; *o*-ацетованилоилцевин, 175—176, + 13,4°, 260,0, >2,0; вератролсульфонилцевин, 202—204, +4,5°, 465,0, >1,0; *o*-ацетогваяколсульфонилцевин, 196—197, + 9,6°, 160,0, >1,0; диацетилцевин получен по Фрейнду (Freund M., Ber., 1904, **37**, 1946) из цевина и $(CH_3CO)_2O$ и очищен хроматографией на Al_2O_3, 214, —, 175,0, >1,0) дибензоилцевин, $C_{41}H_{51}O_{10}N \cdot C_2H_5OH$ получен по Фрейнду из цевина и $(C_6H_5CO)_2O$, хроматографией, кристаллизацией из этанола, 202, —5,7, 87,0, >1,0. «Бензоилцевин», полученный по Гессу и Мору из цевина и C_6H_5COCl в водн. щелочи, по данным хроматографии содержит∼80% цевина. Анизоилхлорид, т. кип. 145°/20 *мм*, т. пл. 24°, из анисовой к-ты и $SOCl_2$, выход 94%. Вератроилхлорид, т. кип. 162—165°/12—14 *мм*, т. пл. 69—70°, из вератровой к-ты и $SOCl_2$, 95%. 3,4,5-триметоксибензоилхлорид, т. кип. 178—180°/10 *мм*, т. пл. 76—78°, из триметилгалловой к-ты и $SOCl_2$, 93%. Вератролсульфонилхлорид, т. пл. 75°, получен путем сульфирования вератрола, разделения K-солей и р-ции с PCl_5, 72%. 3-метокси-4-ацетоксибензолсульфохлорид, т. пл. 131—132°, получен путем сульфирования гваякола, разделения K-солей, ацетилирования $(CH_3CO)_2O$ и р-ции с PCl_5. Для сравнения определены токсичность и снижение кровяного давления следующих соединений: вератридин, 0,7, 0,000002—0,00002; цевадин 1,9, 0,001—0,05; протоцевин, 54,0, 0,01—0,2; цевагенин, 175,0, 0,02—0,1; цевин, 100, 0,02, 0,05; вератровая к-та, 210,0, 5,0—10,0; тиглиновая к-та, 250, 0,01—5,0. Jan Kovář

32615. Перегруппировки кетонов, аминоспиртов, перекисей, озонидов и алкалоидов в ряду индола. Виткоп (Réarrangements de cétones, alcamines, peroxydes, ozonides et alcaloides dans la série de l'indole. Witkop Bernhard), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 4, 423—433 (франц.)

Доклад, посвященный обсуждению механизма перегруппировок кетонов, аминоспиртов, перекисей и озонидов, принадлежащих к группе алкалоидов ряда индола (хинамин, цинхонамин, квебрахамин, иохимбин, гельземин, алкалоиды калебасс-кураре и др.) и близких к ним в-в. Библ. 33 назв. В. М.

32616. Алкалоиды австралийских видов *Strychnos*. I. Составные части *S. lucida* R. Br и *S. psilosperma* F. Muell. Анет, Хьюз, Ритчи (Alkaloids of australian *Strychnos* species. I Constituents of *S. lucida* R. Br. and *S. psilosperma* G. Muell. Anet F. A. L., Hughes G. K., Ritchie E.), Austral. J. Chem., 1953, **6**, № 1, 58—65 (англ.)

Из семян *Strychnos lucida* R. Br. выделены стрихнин (I) и бруцин (II); маточный р-р содержит 0,5% аморфного алкалоидного материала (AM), в котором присутствует II и отсутствует I, все попытки очистить AM от II оказались безуспешными. При обработке смеси семян и мякоти плодов *S. lucida* выделены I (0,1%), II (1,3%) и логанин (III) (1,1%). Из листьев *S. psilosperma* выделены новые алкалоиды стрихноспермин (IV) и спермострихнин (V), а также тритерпен — германикол (VI). IV, $C_{22}H_{28}N_2O_3$ (а не $C_{21}H_{28}N_2O_3$) (см. Nature, 1950, **166**, 476) не содержит метилиминогруппы (как указывалось раньше) и метилендиоксигруппы, содержит CH_3O-группу. По Куну—Роту в IV было определено присутствие 2 или 3 C-метильных групп. Свойства IV указывают на присутствие третичной аминогруппы; IV дает положительную пробу Отто. При действии Br_2 на IV образуется бромстрихноспермин (VII). IV не гидрируется в присутствии Pd/C (в CH_3COOH). Гидролиз IV ведет к деацетилстрихноспермину (VIII), который при действии $(CH_3CO)_2O$ количественно превращается обратно в IV. VIII в отличие от IV дает с $FeCl_3$ красное, а с конц. HNO_3 кроваво-красное окрашивание; с *n*-$HSO_3C_6H_4N_2Cl$ VIII сочетается, образуя краситель, аналогичный метилоранжу. Наличие вторичной аминогруппы в VIII доказано образованием N-нитрозопроизводного VIII (IX) при действии HNO_2. Третий атом кислород, очевидно, присутствует в виде эфирной группировки, так как IV не ацилируется, а также не дает производных по кетогруппе. V, $C_{21}H_{23}O_2N_2$ содержит аналогичные функциональные группы, что и IV, за исключением метоксильной группы. Исходя из биогенетич. данных (Woodward R. B., Nature, 1948, **162**, 155), даются наиболее вероятные структурные ф-лы для IV и V. Семена и мякоть плодов *S. lucida* мочат 5 дней в абс. спирте, сушат 2 дня на воздухе, размалывают; полученную массу (6 *кг*) смачивают 600 *мл* конц. NH_3, экстрагируют смесью $CHCl_3$-спирта (3:1), экстракт упаривают при 50° в вакумме, остаток встряхивают с 700 *мл* воды и 700 *мл* $CHCl_3$. Водн. экстракт упаривают в вакууме до сиропа, растворяют в абс. спирте, р-р концентрируют, получают III, фильтрат концентрируют, добавляют абс. спирт и т. д., пока не перестанет выделяться III, общий выход 68 *г*, т. пл. 214—215° (разл., из сп.), $[\alpha]^{23}_D$—83° (*c* 1,102; вода); смесь 3 *г* III, 2,5 *г* безводн. CH_3COONa и 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 90 мин.,

IV R=OCH₃, V R=H

получают пентаацетильное производное **III**, выход 100%, т. пл. 141° (из абс. сп.). $CHCl_3$-экстракт упаривают при 50° в вакууме, остаток экстрагируют 2,5 *л* воды и 120 *мл* конц. HCl, экстракт подщелачивают, экстрагируют $CHCl_3$, р-ритель удаляют, остаток экстрагируют 2 *л* воды и 60 *мл* конц. HCl, экстракт встряхивают с $CHCl_3$ (10×650 *мл*), из $CHCl_3$ получают 86 *г* смеси хлоргидратов алкалоидов (ХА), из воды подщелачиванием выделяют 38 *г* стекловидного в-ва (СВ). ХА растворяют в 300 *мл* воды, упаривают в вакууме, получают 43 *г* хлоргидрата **II**; маточный р-р разбавляют 2 *л* воды, добавляют 120 *г* щевелевой к-ты и р-р 15 *г* $K_4Fe(CN)_6$, осадок нагревают с разб. NH_3, основания перемешивают с 500 *мл* 20%-ного водн. спирта, получают 5,8 *г* **I**, т. пл. 270° (из водн. сп.). Р-р СВ в 500 *мл* воды и 20 *мл* конц. HCl встряхивают с $CHCl_3$ (10×150 *мл*); из $CHCl_3$ получают 6,4 *г* в-ва, которое растворяют в 100 *мл* H_2O и обрабатывают конц. р-ром 8 *г* $K_2Cr_2O_7$ и CH_3COOH, выпадают кристаллы бихромата **II**, из которого получают 5 *г* **II**; в водн. слое (после экстракции $CHCl_3$) содержится 31 *г* АМ, который давал положительную пробу на **II**. 24 *кг* листьев и веток *S. psilosperma* экстрагируют горячим CH_3OH; экстракт упаривают до 1 *л*, добавляют 3 *л* воды 150 *мл* конц. HCl, 20 *мл* $CHCl_3$ и 50 *г* Al_2O_3, смесь встряхивают и оставляют на 48 час., жидкий слой сливают, остаток экстрагируют 1 *л* 1%-ной HCl; объединенный кислый р-р экстрагируют $CHCl_3$; водн. р-р подщелачивают 50-ным NaOH, экстрагируют $CHCl_3$; $CHCl_3$ удаляют, остаток растворяют в горячей разб. HCl, добавляют конц. HCl получают ХА; маточный р-р подщелачивают, экстрагируют $CHCl_3$, экстракт обрабатывают 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (1 час, 20°), смесь, встряхивают с 10%-ной HCl и экстрагируют $CHCl_3$, получают ХА, общий выход 180 *г*; фракционной кристаллизацией из воды получают 150 *г* хлоргидрата **IV**, т. пл. 330—332° (из воды), $[\alpha]_D^{15} + 66{,}6 \pm 1°$ (*c* 1,43; вода); из водн. р-ра получают 10 *г* **V**. Остаток от кислой экстракции кипятят 5 час. с 1 *л* спирта и 100 *г* KOH, концентрируют смесь, экстрагируют эфиром, эфир удаляют, остаток растворяют в петр. эфире, р-р пропускают через колонку с Al_2O_3, вымывают C_6H_6, получают в-во (20 *г*), которое ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa 2 часа при 100°, кристаллизуют из спирта и хроматографируют на Al_2O_3, получают ацетат **VI**, т. пл. 269—270° (из $CHCl_3$-CH_3OH), $[\alpha]_D^{18} + 20°$ (*c* 3,3; $CHCl_3$); **VI**, т. пл. 173—175° (из $CHCl_3$+CH_3OH), $[\alpha]_D^{16} + 5°$ (*c* 3,9; $CHCl_3$). **IV**, т. пл. 208—209° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D^{16} + 60{,}3 \pm 0{,}5°$ (*c* 1,37; $CHCl_3$); пикрат, разл. ~230° (из сп.); иодметилат, т. пл. 335° (разл., из воды). К встряхиваемому р-ру 3 *г* **IV** в разб. CH_3COOH прибавляют 50 *мл* насыщ. бромной воды, добавляют NH_3, получают 2 *г* **VII**, т. пл. 245° (из водн. сп.). Смесь 5 *г* **IV**, 10 *г* KOH, 10 *мл* воды и 60 *мл* спирта кипятят 8 час., р-ритель удаляют, добавляют воду, получают 4,1 *г* **VIII**, т. пл. 222° (из водн. сп.). Р-р 3 *г* **IV** в 50 *мл* конц. HCl кипятят 3 часа, упаривают, добавляют разб. NH_3, получают 1,7 *г* **VIII**. К перемешиваемой смеси 1 *г* **VIII**, 15 *мл* воды и 3 *мл* конц. HCl быстро прибавляют при 0—5° р-р 0,23 *г* $NaNO_2$ в 3 *мл* воды, подщелачивают NH_3, экстрагируют, экстракт промывают водой, получают **IX**, т. пл. 198—199° (разл.). **V**, т. пл. 208—209° (из ацетона), $[\alpha]_D^{22} + 88°$ (*c* 2,2; $CHCl_3$); пикрат, т. пл. 173—175° (разл. из CH_3OH); иодметилат, т. пл. 301—303° (из CH_3OH-эф.). Щел. гидролизом **V** (как для **IV**) получают диацетилспермострихнин, т. пл. 196—198° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D^{20} - 118°$ (*c* 2,3; $CHCl_3$). Г. Ш.

32617. Алкалоиды австралийских видов *Strychnos*. Часть II. Строение стрихноспермина и спермострихнина. Анет, Робинсон (Alkaloids of australian Strychnos species. Part II. The constitution of strychnospermine and spermostrychnine. Anet F. A. L., Robinson Robert), J. Chem. Soc., 1955, July, 2253—2262 (англ.)

Установлено строение алкалоидов австралийского растения *Strychnos psilosperma*: стрихноспермина (**I**) $C_{22}H_{28}O_3N_2$, и спермострихнина (**II**) $C_{21}H_{26}O_2N_2$ (часть I см. пред. реф.).

I—V, VII, XII XIII XV

I R = OCH_3, R′ = $COCH_3$; **II** R = H, R′ = $COCH_3$; **III** R = OCH_3, R′ = H; **IV** R = OH, R′ = H; **V** R = OH, R′ = $COCH_3$; **VII** R = OCH_3, R′ = C_2H_5; **XII** R = R′ = H

I содержит 2CCH_3-группы, а дезацетилстрихноспермин (**III**), получаемый кислым или щел. гидролизом **I**, 1CCH_3-группу. УФ-спектры **I** и **III** показывают наличие соответственно ацетилдигидроиндольной и дигидроиндольной группировок, содержащих OCH_3-группу в бензольном кольце. ИК-спектр **I** показывает наличие CO- и отсутствие NH- и OH-групп. ИК-спектр **III** — отсутствие CO- и наличие NH-группы. С кипящей HBr (к-той) **I** дает дезацетилдеметилстрихноспермин (**IV**) в виде дибромгидрата (**IVa**), быстро гидролизующегося в монобромгидрат (**IVб**); основание **IV** не получено. Ацетилированием **IVa** получен деметилстрихноспермин (**V**), который действием CH_3J превращен в иодметилат **I**. Сплавление **IVa** с фталевым ангидридом (**VI**) дает окрашивание, сходное с родамином 6G, что указывает на мета-положение фенольной OH-группы по отношению к N-атому. $LiAlH_4$ восстанавливает **I** до дезацетил-N-этилстрихноспермина (**VII**), а бромстрихноспермин (**VIII**) до бромдезацетил-N-этилстрихноспермина (**IX**). Продукты деметилирования **VII** при сплавлении с **VI** дали родаминоподобное окрашивание. Положение OCH_3-группы в **I** определено сравнением УФ-спектров **I**, **III** и содержащих метокси-группу в положении 5, 6, 7 или 8 модельных гексагидрометоксикарбазолов, а также β-колубрина. Действием водн. перекиси водорода **I** и **II** переведены соответственно в стрихноспермин-N-оксид (**X**) и спермострихнин-N-оксид (**XI**), при р-ции K_2CrO_4 с **X** или **XI** соединений, подобных псевдострихнину, выделить не удалось. При перегонке с Zn-пылью как **III**, так и дезацетилспермострихнин (**XII**) дали 3-этилпиридин и смесь алкилиндолов, возможно также присутствие карбазола или алкилкарбазола. Результаты окисления **II** и **V** H_2CrO_4 подтверждают, что **II** является деметоксипроизводным **I**: в обоих случаях получен апоспермострихнин (**XIII**). Взаимодействие **XII** и HCOOH приводит к дезацетилформилспермострихнину (**XIV**). Последовательным действием HBr в CH_3COOH, Zn-пыли и $(CH_3CO)_2O$ **XII** превращен в дезоксидигидроспермострихнин (**XV**); р-ция HBr в CH_3COOH с **III** при тех же условиях идет лишь в незначительной степени. **XV** получен также исходя из стрихнина (**XVI**), этим доказано строение углеродного скелета **I** и **II**. **XVI** переведен в альдегид Виланда — Гумлиха (**XVII**), который восстановлен до соответствующего спирта (**XVIII**). После гидрирования последнего и обработки продукта гидрирования (**XIX**) HBr (к-той) в CH_3COOH, восстановления Zn-пылью и ацетилирования получен **XV**. **I**, т. пл. 208—209° (из водн. CH_3OH); **III**, т. пл. 221—222° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]_D^{20} - 117°$ (*c* 2,43; хлф.). 0,5 *г* иодметилата **I**, 10 *мл* конц. HCl, 10 *мл* воды (2 часа ки-

нения), разбавляют 50 *мл* воды и прибавлением KJ осаждают иодметилат **III**, $C_{21}H_{29}O_2N_2J$, т. пл. 301—303° (из воды). 18 *г* **I** нагревают 1,5 часа с 100 *мл* 40%-ной HBr, добавляют 300 *мл* воды, охлаждают р-р до 0°, получают **IVa**, $C_{19}H_{24}O_2N_2 \cdot 2HBr \cdot 2H_2O$, выход 22 *г*, т. пл. 365° (разл.; из разб. HBr), при добавлении к р-ру **IVa** в разб. к-те CH_3COONa выпадает осадок **IVб** $C_{19}H_{24}O_2N_2 \cdot HBr$, т. пл. 340°. Смесь 10 *г* **IVa**, 60 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 3,3 *г* безводн. CH_3COONa нагревают 1 час на водяной бане, выделяют **V** $C_{21}H_{25}O_3N_2$, выход 7,1 *г*, т. пл. 325—327° (разл., из водн. метоксиэтанола), $[\alpha]_D^{22} + 82°$ (*с* 2,4; 0,1 н. HCl). Нагреванием **V** с избытком CH_3J в CH_3OH, содержащем 1 моль CH_3ONa, получают иодметилат **I**, т. пл. 335—337° (разл.). Р-р 0,2 *г* **I** в 10 *мл* $CHCl_3$ прибавляют к 0,1 $LiAlH_4$ в 50 *мл* эфира, кипятят 1,5 часа, выделяют **VII**, $C_{22}H_{30}O_2N_2$, выход 0,15 *г*, т. пл. 131—131,5° (из петр. эф.). Прибавляют суспензию 0,5 *г* **VIII** в 40 *мл* абс. эфира к р-ру 0,2 *г* $LiAlH_4$ в 40 *мл* эфира (2 часа кипения) получают **IX**, выделенный в виде кристаллич. пикрата **IX**, $C_{28}H_{32}O_9N_5Br$, т. пл. 210° (из водн. сп.). 2 *г* **I**, 2,5 *мл* 30-ной H_2O_2 и 200 *мл* воды нагревают 1 час при 100°, прибавляют немного Pt-черни и кипятят 5 мин., по охлаждении отфильтровывают **X**, $C_{22}H_{28}O_4N_2 \cdot 3H_2O$, выход 1,7 *г*, т. пл. 261—263° (разл., из воды). Аналогично из 0,5 *г* **II**, 0,5 *мл* 30%-ной H_2O_2 и 15 *мл* воды (нагревание 2 часа) после выпаривания р-ра получают **XI**, т. пл. 241—243° (из ацетона). Перегонка **III** (0,5 *г*) и бромгидрата **XII** (1 *г*) над Zn-пылью (по 20 *г*) велась в аппарате, описанном Каррером и сотрудниками (Schmid H., Ebnäther A., Karrer P., Helv. chim acta, 1950, **33**, 1486), в струе водорода при т-ре до 450°. Продукт р-ции экстрагируют эфиром, промыванием разб. HCl отделяют фракцию оснований, содержащую 3-этилпиридин, а из эфир. р-ра выделяют смесь алкилиндолов. К р-ру 7 *г* **V** в 150 *мл* воды и 50 *мл* конц. H_2SO_4 30 мин. приливают р-р 18 *г* CrO_3 в 20 *мл* воды и оставляют смесь на 2 дня при $\sim 20°$, выделяют **XIII**, $C_{15}H_{20}O_3N_2 \cdot H_2O$, выход 1,6 *г*, т. пл. 317—318° (разл., из воды), $[\alpha]_D^{18} - 18°$ (*с* 2,2; вода), ИК-спектр 5,55, 5,68, 5,78, 6,00 μ. Аналогично **XIII** был получен окислением **II** (0,8 *г*), выход **XIII** 0,15 *г*. **II**, метоперхлорат, т. пл. 250° (разл.). **XII**, иодгидрат, $C_{19}H_{25}ON_2J \cdot {}^1/_2H_2O$, т. пл. 310° (из воды). 0,1 *г* **XII** нагревают при 100° 1 час с 5 *мл* безводн. HCOOH, получают **XIV**, $C_{20}H_{24}O_2N_2$, т. пл. 260° (разл., из ацетона), $[\alpha]_D^{18} \pm 0°$ (*с* 2,0; хлф.), $[\alpha]_D^{19} - 66°$ (*с* 1,45; 0,1 н. HCl). Дибромгидрат **XII** ($\sim 0,2$ *г*) нагревают в запаянной трубке с 30 *мл* 30%-ного р-ра HBr в CH_3COOH при 180—200° 2 часа, полученный р-р концентрируют в вакууме, разбавляют 20 *мл* CH_3COOH и нагревают с 5 *г* Zn-пыли при 100° 4 часа. Смесь фильтруют, фильтрат сильно подщелачивают и извлекают эфиром масло, которое затем нагревают с 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ 30 мин. на водяной бане. **XV** выделяют в виде перхлората $C_{21}H_{28}ON_2 \cdot HClO_4$, выход 0,08 *г*, т. размягч. 117—118° (из водн. р-ра $HClO_4$), $[\alpha]_D^{23} + 74°$ (*с* 2,1; 50%-ный водн. сп.), $[\alpha]_D^{23} + 70°$ (*с* 1,0; 50%-ный водн. сп.). К суспензии 112 *г* **XVI** в 1 *л* абс. спирта и 200 *мл* *изо*-$C_5H_{11}NO$ при 70° добавляют р-р C_2H_5ONa (из 31 *г* Na и 1,5 *л* спирта), перемешивают смесь при 70° 4 часа. Выделяют оксииминострихнин (**XX**) (выход 84 *г*), который растворяют в 22 *мл* конц. HCl в 500 *мл* воды при нагревании до кипения, обесцвечивают углем, получают хлоргидрат **XX** (**XXa**), выход 70 *г* 20 *г* **XXa** растворяют в 60 *мл* $SOCl_2$ и выливают на лед. Осадок (17 *г*) промывают CH_3OH и эфиром, растворяют в 400 *мл* горячей воды, содержащей 10 *г* CH_3COONa и, пропуская струю N_2, кипятят 1,5 часа. Охлаждают подщелачивают NH_3 и $CHCl_3$ экстрагируют **XVII**, выход 5,7 *г* 4 *г* **XVII**, содержащего 1 молекулу кристаллизационного $CHCl_3$, в 80 *мл* чистого тетрагидрофурана (**XXI**) добавляют к кипящей суспензии 1,4 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* **XXI**, кипятят 2 часа; получают **XVIII**, $C_{19}H_{24}O_2N_2$, выход 2 *г*, т. пл. 251—253° (из водн. сп.). **XVIII** (2,7 *г*) получен также из **XVII** (4 *г*) в 80%-ном CH_3OH (50 *мл*) действием р-ра KBH_4 (0,5 *г*) в воде (15 *мл*); хлоргидрат **XVIII**, $C_{19}H_{24}O_2N_2 \cdot 2HCl \cdot H_2O$, т. пл. 245—250° (разл., из водн. ацетона), $[\alpha]_D^{20} - 4°$ (*с* 1,8; вода). 0,5 *г* **XVIII** в 30 *мл* 50%-ной CH_3COOH гидрируют в присутствии $PdCl_2$ (0,15 *г* в 10 *мл* воды и 2 *мл* конц. HCl) и угля (1,5 *г*). **XIX** очищают переводом в дихлоргидрат **XIX** $C_{19}H_{26}O_2N_2 \cdot 2HCl$, т. пл 260—265° (разл., из воды), $[\alpha]_D^{21} - 3,3°$ (*с* 2,5; вода): **XIX**, т. пл. 172—174° (из CH_3OH). При действии на 0,15 *г* **XIX** (в тех же условиях, что и на **XII**) 50%-ного р-ра HBr в CH_3COOH (25 *мл*), Zn-пыли и $(CH_3CO)_2O$ получен **XV**, выделенный в виде перхлората. Приведены кривые УФ-спектров **I, II, III, XII, XVI**. Л. Н.

32618. Исследование какотелина. Сообщение I. Галло (Ricerche sulla cacotelina. Nota I. Gallo Nicola), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 7—8, 973—976 (итал.)

Какотелин (I) сочетается с *n*-$HOCOC_6H_4N_2Cl$ (в р-р диазосоединения, приготовленного обычным путем, при 0° вводят щел. р-р **I** и оставляют на 12 час.) с образованием азосоединения, которое дает перхлорат $C_{28}H_{26}O_7N_4 \cdot 2HClO_4$ и Ag — соль $C_{28}H_{24}O_7N_4Ag_2$, красно-охровые кристаллы. Аналогично при сочетании **I** с *n*-$NO_2C_6H_4N_2Cl$ получается азосоединение, которое дает перхлорат $C_{27}H_{25}O_7N_5 \cdot HClO_4$, кристаллы табачного цвета, т. разл. 260° и хлорплатинат $(C_{27}H_{25}O_7N_5)_2H_2PtCl_6$. На основании данных анализа принято, что р-ция азосочетания протекает по схеме: $C_{21}H_{21}O_5N_2NO_2 \rightarrow C_{21}H_{21}O_5N_2N = NAr$ с вытеснением нитрогруппы азогруппой, что подтверждается появлением идентичной фиолетовой окраски при восстановлении азосоединений и самого **I** посредством $SnCl_2$ в HCl. Л. Я.

32619. Раумиторин и середин. Гутарель, Ле-Ир, Пуассон, Жано (Raumitorine et sérédine. Goutarel Robert, Le Hir Alaine, Poisson Jacques, Janot Maurice-Marie), Bulc. Soc. chim. France, 1954, № 11—12, 1481—1482 (франц.)

Исследована структура описанных ранее (РЖХим, 1956, 6944) алкалоидов корней *Rauwolfia vomitoria* Afz (Apocynaceae) раумиторина (I) и середина (II). I, т. пл. 138°, $[\alpha]_D + 60°$ (*с* 0,54; хлф.), pK_a 6,31, лактон, стереоизомер арицина или 10-метокси-δ-иохимбина (РЖХим, 1955, 49041). II, т. пл. 291°, $[\alpha]_D^{20} - 1 + 1°$ (*с* 0,43; хлф.), pK_a 6,69, изомер метилрезерпата. Приведены кривые ИК-спектров **I** и **II**. О. Т.

32620. Строение аллоиохимбанов. Краткое сообщение. Венкерт, Лю (The constitution of the alloyohimbanes. Brief reports. Wenkert E., Liu Liang H.), Experientia, 1955, **11**, № 8, 302—303 (англ.; рез. нем.)

Подтверждены пространственные ф-лы аллоиохимбана (I) и эпиаллоиохимбана (II) на основании следующих данных. II является более сильным основанием, чем I; II образует N-окись, I — нет. I значительно легче, чем II, дегидрируется каталитически. Между I и II существует катализируемое к-тами равновесие,

сдвинутое в сторону II (78,7%). Полученные авторами результаты и новая интерпретация превращения тозилата метилового эфира резерпиновой к-ты в четвертич-

I—IV

I, II R = R^1 = R^2 = R^3 = H, I R^4 = =α-H; II R^4 = β-H;
III R = R^2 = OCH_3, R^1 = $COOCH_3$, R^3 = $OCOC_6H_2(OCH_3)_3$, R^4= β-H;
IV R=H, R^1 = $COOCH_3$, R^2 = OCH_3, R^3 = $OCOC_6H_2(OCH_3)_3$, R^4= β-H

ную аммониевую соль (РЖХим, 1956, 29141) позволили предложить пространственные ф-лы для резерпина (III) и дезерпидина (IV). Е. Ц.

32621. Алкалоиды *Voacanga*: воакамин и вобтузин. **Жано, Гутарель** (Alcaloides des *Voacanga*: voacamine et vobtusine. Janot Maurice-Marie, Goutarel Robert), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 17, 1719—1720 (франц.)

Сухой измельченный образец *Voacanga africana* или *V. obtusa* экстрагирован спиртом, р-ритель отогнан, остаток обработан водой, подщелочен NH_3 и экстрагирован эфиром. После отгонки эфира получена смесь оснований, выход 1,46% и 3,5% (из корней или коры ствола *V. africana* соответственно) и 1,20% и 2,71% (из корней или коры ствола *V. obtusa*). Хроматографией смеси оснований (р-ритель C_6H_6) выделен новый алкалоид воакамин, $C_{42}H_{52}O_5N_4$, т. пл. 223° (из ацетона и CH_3OH), $[\alpha]_D$ — 52° (*c* 1; хлф.); УФ-спектр $\lambda_{макс}$ 225 и 295 $m\mu$ (близок к спектру 5-метоксииндола); ИК-спектр 5,8 и 5,87 μ (сложно-эфирные группы). Хроматографией смеси основания выделенных из *V. africana* (р-ритель C_6H_6 + 10% ацетона) или экстракцией CH_3OH смеси оснований, полученных из *V. obtusa*, выделен новый алкалоид вобтузин, $C_{20}H_{26}O_3N_2$, или $C_{21}H_{26}O_3N_2$, т. пл. 286° (из хлф. и CH_3OH), $[\alpha]_D$ —321° (*c* 1; хлф.); УФ-спектр $\lambda_{макс}$ 220, 267, 300 и 325 $m\mu$ указывает на ароматич. характер молекулы, включающей, повидимому, три ненасыщ. цикла. ИК-спектр 5,95 μ (— CO — NH группа или сопряжение сложноэфирной группы с двойной связью или лактон типа кумарина), 6,22 и 13—14 μ (подтверждают ароматич. характер молекулы). Л. И.

32622. Синтез тетрагидрохинолизона и «биспидина». К синтезу цитизина. **Больман, Оттава, Келлер** (Aufbau des Tetrahydro-chinolizons und des «Bispidins». Beiträge zur Synthese des Cytisins. Bohlmann Ferdinand von, Ottawa Norbert, Keller Renate), Liebigs Ann. Chem., 1954, **587**, № 2, 162—176 (нем.)

Проведен синтез ряда структурных элементов молекулы цитизина (I), главного алкалоида ракитника. Из α-пиридилуксусной к-ты (II) (у авторов указана β-пиридилуксусная к-та) конденсацией ее этилового эфира (III) с диэтиловым эфиром этоксиметиленмалоновой к-ты (IV) с последующим омылением и декарбоксилированием получен 6, 7, 8, 9-тетрагидрохинолизон-4 (V). Динитрил (VI) β, β'-пиридиндикарбоновой к-ты (VII) при восстановлении был превращен в 3,7-диазабицикло-[1, 3, 3]-нонан («биспидин») (VIII). Описан метод получения этилового эфира мононитрила VII (IX), который является полупродуктом при синтезе тетрагидро-I. Из 500 *г* α-пиколина и 450 *г* 40%-ного CH_2O (130—140°, 20 час. в автоклаве) получают 400 *г* неочищ. диметилолпиколина, который ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ (2 часа кипячения) в β-ацетоксиметилвинилпиридин (X), выход 201 *г*, т. кип. 115—119°/2,5 *мм*. 110 *г* **X** в 110 *мл* спирта конденсируют с 220 *г* малонового эфира (90 мин. кипячения с 13 *г* Na в 150 *мл* спирта), получая этиловый эфир δ-карбэтокси-γ-метилен γ-пиридил-2-масляной к-ты (XI), выход 57 *г*,

VIII Br⁻ XII

т. кип. 130—150°/0,01 *мм*. **XI** с $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране (2 часа, 0°) дает диол, который при нагревании с P и HBr (4 часа, 150°) дает бромгидрат, содержащий 3,6 атома Br. 2-винилпиридин в этих условиях образует соль (**XII**), т. пл. 220—225° (из воды). Из 59 *г* β-пиридилкарбинола и $(CH_3CO)_2O$ получают 73,5 *г* ацетильного производного, т. кип. 108—112°/13 *мм*; последнее нагревают с 61 *г* $(CH_3)_2SO_4$ (2 часа, 100°), а р-р образовавшейся соли в 110 *мл* воды окисляют смесью р-ров 314 *г* $K_3Fe(CN)_6$ в 610 *мл* воды и 79 *г* NaOH в 130 *мл* воды (5—10°). После экстракции CH_2Cl_2 получают 3-оксиметил-N-метилпиридон-2 (**XIII**), выход 22 *г*, т. кип. 135—150°/0,1 *мм*, т. пл. 80° (из бзл.), и 5-оксиметил-N-метилпиридон-2 (**XIV**), выход 3 *г*, т. кип. 160—170°/0,1 *мм*, т. пл. 112—113° (из бзл.). При нагревании 1 *г* **III** с 1,5 *г* **IV** в присутствии C_2H_5ONa выпадают кристаллы 1,3-дикарбэтоксихинолизона-4 (**XV**), выход 67%, т. пл. 130° (из сп.). Из амида **II** и **IV** в этих же условиях получают амид 3-карбэтоксихинолизон-4-карбоновой-1 к-ты (**XVI**), т. разл. > 260° (из воды). Аналогично из нитрила **II** получают нитрил **XVI**, т. пл. 174° (из ацетона). 10 *г* **XV** гидрируют над Pt в CH_3COOH до 1,3-дикарбэтокси-V (**XVII**), выход 7,5 *г*, т. пл. 124—125° (из разб. CH_3OH). **XVII** при кипячении 1 час с конц. HCl дает дикарбоновую к-ту (**XVIII**), т. пл. ~ 240° (разл., из CH_3OH). **XVIII** декарбоксилируется при нагревании в р-ре HCl (5 час. 150°), давая с 80%-ным выходом **V**, т. кип. 110—120° (баня)/0,01 *мм*, т. пл. 46—47°; пикрат, т. пл. 107° (из CH_3OH). **XV** при омылении конц. HCl дает хинолизон, который гидрируется над Pt (из PtO_2) в **V**. 50 *г* диэтилового эфира 2,6-лутидиндикарбоновой-3,5 к-ты восстанавливают 11,5 *г* $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране (1 час, 100°), выделяют 3,5-диоксиметил-2,6-лутидин (**XIX**), выход 95%, т. пл. 141° (из ацетона). 10 *г* **XIX** в 150 *мл* C_6H_6 с 30 *мл* PBr_3 (5 час. кипячения) дают 3,5-дибромметил-2,6-лутидин, выход 76%, т. пл. 125—126° (из петр. эф.). Последний с р-ром $NaOCH_3$ (1 час, 100°) переводят в 3,5-диметоксиметил-2,6-лутидин (**XX**), выход 93%, т. кип. 110—120° (баня)/0,01 *мм*, т. пл. 45,5°. 10 *г* **XX** при нагревании с 5 *г* C_6H_5CHO в 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (36 час., 150°) дают стильбазолпроизводное, выход 41%, т. кип. 150—160°/0,001 *мм*, т. пл. 80° (из водн. сп.). При омылении 20 *г* диэтилового эфира β-пиридил-2-этилмалоновой к-ты (**XXI**) спирт. KOH получают этиловый эфир γ-пиридил-2-масляной к-ты (**XXII**), выход 14 *г*, т. кип. 146°/13 *мм*. **XXII** восстанавливают $LiAlH_4$ в эфир. р-ре (1 час, при кипении) в соответствующий спирт, который при нагревании с HBr и красным P (18 час., 110—115°) переходит в четвертичную аммониевую соль (**XXIII**). Окисление **XXIII** $K_3Fe(CN)_6$ не приводит к **V**. Аналогичная попытка окислить четвертичную соль, полученную из α-пиколина и $(CH_3)_2SO_4$, также окончилась безуспешно. 147 *г* **XXI** гидрируют с 30 *г* скелетного Ni в 800 *мл* диоксана (180—185°, 230 ат, 90 мин.) в октагидрохинолизон, выход 91,8%, т. кип. 84—86°/0,2 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 142—143° (из сп.); бромгидрат т. пл. 195—197°. 79 *г* диметилового эфира **VII**, полученного из хлорангидрида **VII**, гидрируют над скелетным Ni (160°, 150 *ат*) в диметиловый эфир 3,5-дикарбоксипиперидина (**XXIV**), выход 38,5 *г*, т. кип. 110—115°/0,7 *мм*. При восстановлении 10 *г* **XXIV** $LiAlH_4$ получают 3,5-диоксиметилпиперидин (**XXV**), выход 6,4 *г*, т. кип. 145—160°/0,1 *мм*. 3,9 *г* **XXV** переводят в бромгидрат 3,5-дибромметилпиперидина (**XXVI**) при нагревании с водн. HBr (10 час., 100°); выход **XXVI** 5,9 *г*, т. пл. 226—227° (разл., из водн. CH_3OH). **VI** при гидрировании над скелетным Ni (120 *ат*, 150°) дает **VIII**, т. кип. 108—109°/24 *мм*, 50°/0,001 *мм*, n_D^{17} 1,4950, d^{17} 0,994; дипикрат, т. разл. 226—227° (из сп.); дипикро-

лонат, т. пл. 279° (разл., из воды). 50 *г* диэтилового эфира **VII** омыляют 13 *г* спирт. KOH (15°) в моноэфир **VII** (**XXVII**), выход 33,5 *г*, т. пл. 182°. При обработке 28 *г* **XXVII** 120 *мл* $SOCl_2$ (1 час кипячения) получают хлорангидрид **XXVII**, т. пл. 53°, бензольный р-р которого с 20%-ным NH_3 дает 22,5 *г* моноамида **XXVII** (**XXVIII**), т. пл. 193,5° (из воды). 14 *г* **XXVIII** в 70 *мл* C_5H_5N нагревают с 4 *мл* $POCl_3$ (1 час, 75°), получая **IX**, выход 94%, т. пл. 88° (из водн. CH_3OH). Приведены кривые ИК-спектров **XIII** и **XIV** и УФ-спектров **I**, **V**, **XV** и **XVII**. О. Т.

32623. **Синтез папаверина и его аналогов.** Тиле (Síntesis de la papaverina y compuestos similares. Thiele Wolfgang E.), Ciencia, 1954, **14**, № 4—6, 65—76 (исп.; рез. нем.)

Обзор. Библ. 23 назв. В. Ш.

32624. **Структуры, родственные морфину. III. Синтез аналога N-метилморфинана.** Мей, Мерфи (Structures related to morphine. III. Synthesis of an analog of N-methylmorphinan. May Everette L., Murphy James G.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 2, 257—263 (англ.)

С целью получения аналогов N-метилморфинана (**I**) и дроморана (**II**), у которых третье кольцо в скелете фенантрена заменено на CH_3-группу у четвертичного С-атома осуществлен синтез 2,5-диметил-6,7-бензморфана (**III**) — модельного соединения, соответствующего **I**. Взаимодействием $C_6H_5CH(CH_3)CN$ (**IV**) с $(CH_3)_2NCH_2CH_2Cl$ (**V**) получен $C_6H_5C(CH_3)(CN)CH_2CH_2N(CH_3)_2$ (**VI**), дающий при действии $LiAlH_4$ $C_6H_5C(CH_3)(CHO)CH_2CH_2N(CH_3)_2$ (**VII**). Из **VII** и $CNCH_2COOCH_3$ (**VIII**) по р-ции Кнёвенагеля получена ε-диметиламино-γ-метил-γ-фенилкапроновая к-та, хлоргидрат которой (**IX**) переведен циклизацией в присутствии $(H_3PO_4)_x$ в 4-метил-4-(2-диметиламиноэтил)-α-тетралон (**X**). Бромированием бромгидрата **X** (**XI**) получен бромгидрат 2-бром-4-метил-4-(2-диметиламиноэтил)-α-тетралона (**XII**), который циклизован в 2,5-диметил-8-оксо-6,7-бензморфан (**XIII**). Хлоргидрат **XIII** (**XIV**) восстановлен по Кижнеру до **III**. С более низким выходом **III** приготовлен и другим путем: из 1-метил-β-тетралона (**XV**) и **V** получен 1-метил-1-(2-диметиламино)-β-тетралон (**XVI**); бромированием бромгидрата **XVI** (**XVII**) приготовлен бромгидрат 1-метил-1-(2-диметиламиноэтил)-3-бром-α-тетралона (**XVIII**), который циклизован в 2,5-диметил-9-оксо-6,7-бензморфан (**XIX**). Из хлоргидрата **XIX** (**XX**) по Кижнеру получен **III**. Попытка получить **III** гидрогенолизом **XIV** в присутствии Pd/C, CH_3COOH, следов $HClO_4$ привела к образованию 2,5-диметил-8-окси-6,7-бензморфана (**XXI**), который получен также восстановлением **XIV** над PtO_2 в метаноле. Строение **XVI** подтверждено тем, что восстановление **XVII** (по Кижнеру) дает 1-(2-диметиламиноэтил)-1-метил-1, 2, 3, 4-тетрагидронафталин (**XXII**), который получен также из **III** расщеплением по Гофману с последующим гидрированием и восстановлением хлоргидрата **X**; выход **XXII** 90%, т. пл. 211—212° (из ацетона); пикрат, т. пл. 113—115° (из 70%-ного сп.). Испытание анальгетической активности показало, что **III** обладает 1/2, а **XXI**, его ацетат и **XXII**—1/3 активности **I** и менее токсичны. К кипящему р-ру 0,36 моля $NaNH_2$ в 175 *мл* C_6H_6 прибавляют р-р 0,33 моля **IV** в 75 *мл* C_6H_6 (за 5 мин.) и (через 30 мин.) р-р 0,36 моля **V** в 150 *мл* C_6H_6 (за 30 мин.), кипятят 8 час., извлекают разб. HCl. Экстракт подщелачивают (NaOH), выделенное масло обрабатывают 21 *мл* конц. HNO_3 в 25 *мл* ледяной воды и получают нитрат **VI**, выход 49%, т. пл. 149,5—150,5° (из воды); хлоргидрат, т. пл. 229—230° (разл.; из CH_3OH-эф.). К 0,08 моля **VI** в 75 *мл* сухого эфира прибавляют (1 час) 14 *мл* 1,6 *М* эфир. р-ра $LiAlH_4$, через 3 часа р-р кипятят (30 мин.) и добавляют 10 *мл* воды, эфир сливают, остаток извлекают разб. HCl. Кислый экстракт подщелачивают (NaOH), извлекают эфиром сухой эфирный слой, подкисляют (при охлаждении льдом) по Конго 6 *мл* конц. H_2SO_4, через 12 час. (5°) декантируют, остаток растворяют в 30 *мл* теплого пропанола, прибавляют эфир (10—12 *мл*), охлаждают до 3° и через 2—3 дня получают сульфат **VII** (моногидрат), выход 42%, т. пл. 88,5—90° (из ацетона-эф.); пикрат, т. пл. 145—146,5° (из сп.). 5,4 *г* **VII** (из 8 *г* сульфата), 3,5 *г* **VIII**, 1,5 *г* CH_3COONH_4, 1,6 *мл* CH_3COOH и 12 *мл* C_6H_6 кипятят (отделяя воду) 50 мин., разбавляют до 100 *мл* эфиром, подкисляют сухим HCl, выдерживают 12 час. при 5°. Сливают р-ритель, остаток растворяют в 30 *мл* воды и 30 *мл* спирта и гидрируют (0,3 *г* PtO_2), спирт удаляют в вакууме, остаток кипятят 4 часа с 30 *мл* конц. HCl, выпаривают досуха, растворяют в ацетоне, содержащем немного спирта, упариванием досуха получают 8,7 *г* **IX**, т. пл. 169—170° (из ацетона-сп.-эф.). 8,7 *г* **IX** и 80 *г* $(H_3PO_4)_x$ нагревают (100°, 3 часа), растворяют в ледяной воде, медленно добавляют 120 *г* KOH в ледяной воде, получают **X**, т. кип. 110—120°/0,5 *мм*; через р-р **X** в ацетоне пропускают сухой HCl, получают 4,3 *г* хлоргидрата **X** (общий выход из **VII** 61%), т. пл. 206,5—208° (из ацетона); пикрат, т. пл. 160,5—162° (из сп.). **X** (из 0,01 моля хлоргидрата) обрабатывают 33%-ной HBr, получают **XI**. К кипящему р-ру **XI** в 15 *мл* CH_3COOH добавляют (20—25 мин.) 0,53 *мл* Br_2 в 5 *мл* CH_3COOH, кипятят 5 мин., добавляют (до помутнения) эфир, через 12 час. (3°) получают **XII**, выход 83%, т. пл. 182—183° (из ацетона-сп.-эф. или абс. сп.). К р-ру 3,4 *г* **XII** в 12 *мл* воды прибавляют по каплям 1 *мл* конц. NH_4OH, перемешивают 1 час, выпаривают досуха в вакууме, растворяют в 10 *мл* кипящего CH_3OH, получают бромметилат **XIII**, выход 74%, т. пл. 278—280° (разл.). 2 *г* **XIII** перегоняют (230—240°/0,5 *мм*), эфир. р-р дистиллата подкисляют HCl (газ) и получают **XIV**, выход 90%, т. пл. 202—205° (разл., из ацетона-эф.). 0,5 *г* **XIV**, 0,5 *мл* 95%-ного р-ра NH_2NH_2, 0,5 *г* KOH, 5 *мл* триэтиленгликоля нагревают 2 часа при 170—180° и 3 часа при 180—190°, добавляют воду и эфир; получают 0,4 *г* **III**, т. кип. 110—120°/0,5 *мм*; хлоргидрат, выход 85%, т. пл. 194—196° (из ацетона); пикрат, т. пл. 181—183° (из сп.) (при кристаллизации хлоргидрата **III** из ацетона-эфира, удается также выделить неустойчивую форму с т. пл. 95°). Из 4,9 *г* **XV**, 3,4 *г* **V** и 1,4 *г* $NaNH_2$ (аналогично **VI**) получают 3,9 *г* **XVI**; добавляют 2 *мл* 60%-ной $HClO_4$, ацетон и эфир, охлаждают до 5° и выделяют 0,7 *г* перхлората $C_{18}H_{28}N_2O \cdot 2HClO_4$), т. пл. 255—256° (разл.), хлоргидрат, полученный из перхлората ($C_{18}H_{28}N_2O \cdot 2HCl \cdot 2H_2O$), т. пл. 245—247° (разл.); к фильтрату добавляют (до помутнения) эфир, через 3 дня (3°) получают перхлорат **XVI**, выход 21—30%, т. пл. 143—144,5° (из абс. сп.+ небольшое кол-во эф.). Из 0,2 *г* перхлорат **XVI**, 0,2 *мл* C_6H_5CHO, 0,7 *мл* 10%-ного NaOH и 1,5 *мл* спирта (25°, 28 час.) получают перхлорат бензального производного, выход 33%, т. пл. 167,5—169° (УФ-спектр характерен для системы $C_6H_5 - CH = CH - C = O$). Из 1,7 *г* **XVII**, 0,9 моля Br_2 (аналогично **XI**) получают **XVIII**, выход 88%, т. пл. 147—148,5° (из ацетона); 1,5 *г* **XVIII** (т. пл. 132—140°) циклизуют (аналогично **XIII**), фильтрат выпаривают досуха, обрабатывают абс. спиртом (3°); получают бромметилат **XIX**, выход 66%, т. пл. 192—194° (из CH_3OH); 0,2 *г* бромметилата **XIX** нагревают 5—10 мин. (250°/0,5 *мм*), в эфир. р-р дистиллата пропускают сухой HCl, полу-

чают **XX**, выход 47%, т. пл. 220° (разл.). Из **XX** получают **III**, выход 34%. **XIV** гидрируют (PtO_2 и CH_3OH), получают **XXI**, выход 82%, т. пл. 178—180° (разл., из ацетона-сп.-эф.); ацетат (**XXI**, $(CH_3-CO)_2O$, пиридин; ~20°), т. пл. 257—259° (из сп.-ацетона). Смесь 0,3 *г* **XVII**, 0,3 *мл* 95%-ного NH_2NH_2, 0,3 *г* KOH, 3 *мл* $HO-(CH_2)_3OH$ нагревают (220°, 2 часа), через 4 часа **XXII** выделяют аналогично **III**; хлоргидрат, общий выход 28%, т. пл. 209—211°. 0,2 *г* иодметилата **III**, 5 *мл* 10%-ного NaOH нагревают 1 час при 100°, эфирный экстракт сушат, выделенное в-во гидрируют (PtO_2), получают **XXII**, выход 67%. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 2156. Л. И.

32625. Реакция магнийорганических соединений с азотистыми соединениями, содержащими лактонную функцию II. Реакция фенилмагнийбромида с пилокарпином. Пурра (Réaction des organo-magnésiens sur des corps azotés a fonction olide. II— Réaction du bromure de phényl-magnésium sur la pilocarpine. Pourrat Henri), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 6, 827 (франц.)

При действии C_6H_5MgBr на пилокарпин (I) размыкается лактонное кольцо и образуется 1,1-дифенил-2-этил-3-[(N-метилимидазолил)-метил]-бутандиол-1,4 (II). Р-р 0,01 моля I в эфире смешивают с эфирным р-ром 0,04 моля C_6H_5MgBr. Комплекс обрабатывают водой, подкисляют CH_3COOH и прибавляют NH_4OH до щел. р-ции по метил-рот. После обычной обработки получают II, выход 70%, т. пл. 290° (из сп.). В аналогичной р-ции I с $C_6H_5CH_2MgCl$ выделено подробнее не исследованное в-во с т. пл. 160°. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 19372. А. Г.

32626. Исследование в области мускарина. III. Выделение четвертичных оснований из мухомора. Баленович, Церар, Гашперт, Галиян (Isolation of quaternary bases from *Amanita muscaria* L. Studies in the Muscarine Series. III. Balenović K., Cerar D., Gašpert B., Galijan T.), Arhiv kemiju, 1955, **27**, № 2, 107—116 (англ.; рез. хорв.)

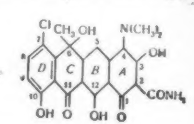
Свежие грибы (1136 *кг*) извлекали спиртом, получена смесь мускарина (I) с холином (II) и другими основаниями в виде рейнекатов (750 *г*), переведенных в хлоргидраты (200 *г*). При помощи катионитов разделить хлоргидраты I и II не удалось. При хроматографировании на бумаге [бутанол-вода-пиридин, 6 : 3 : 2, проявитель реактив Левина — Чаргафа (J. Biol. Chem., 1951, **192**, 472)] наблюдалось 6 пятен со значением R_f 0,02, 0,09, 0,14, 0,18, 0,24 и 0,31. Сравнение с синтетич. образцами показало, что пятно с R_f 0,14 обусловлено наличием II. При хроматографировании на колонке с целлюлозным порошком (бутанол-1,5 н. NH_4OH, 4 : 1) выделен хлоргидрат I, R_f 0,26 (на бумаге); хлораурат, т. пл. 117,5—118°. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 13043. Р. Т.

32627. Кристаллический трифосфотиамин. Росси-Фанелли, Силипранди, Силипранди, Чиккароне (Trifosfotiamina cristallizzata. Rossi-Fanelli A., Siliprandi N., Siliprandi N., Ciccarone P.), Atti. Accad. naz. Lincei Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur. 1955, **18**, № 3, 257—259 (итал.)

Используя ранее разработанный метод электрофоретич. разделения на колонке с целлюлозой (буфер — 0,05 *M* формиат NH_4 с pH 5,1) фосфорных эфиров тиамина РЖХим БХ, 1955, 16330) удалось выделить из смеси фосфорных эфиров тиамина (Viscontini M., Bonetti G., Karrer P., Helv. chim. acta, 1949, **32**, 1478) чистый трифосфотиамин (I), т. пл. 237—239°, УФ-спектр I подобен спектрам самого тиамина монофосфо-и дифосфотиаминов. Л. Я.

32628. Террамицин. XII. Строение ауреомицина. Стивенс, Коновер, Пастернак, Хокстейн, Морленд, Регна, Пилгрим, Брунингс, Вудуорд (The structure of aureomycin. Terramycin. XII. Stephens C. R., Conover L. H., Pasternack R., Hochstein F. A., Moreland W. T., Regna P. P., Pilgrim F. J., Brunings K. J., Woodward R. B.), J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, № 13, 3568—3575 (англ.)

Сопоставление хим., физ. и биологич. свойств ауреомицина (I) и террамицина (II) показало, что I и II имеют близкое строение. Предложена вероятная структура I, подтвержденная рядом опытов. При кипячении I с водн. р-ром NaOH выделяется одна молекула NH_3 и $NH(CH_3)_2$. Гидрированием I над Pd/C получен десхлораурeомицин (III), УФ-спектр которого в кислой и основной среде идентичен УФ-спектру II.



При действии на I n-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ (IV) в пиридине (V) гладко образуется ауреомицинонитрил (VI), что подтверждает наличие в I $CONH_2$-функции. ИК-спектр VI имеет характерную для нитрила полосу при 4,6 μ. Восстановление I Zn в CH_3COOH (VII) дает в мягких условиях десдиметиламиноауреомицин (VIII), а при продолжительном действии дезоксидесдиметиламиноауреомицин (IX). При действии NaOH VIII и IX изомеризуются в изодесдиметиламино-(X) и изодезоксидесдиметиламиноауреомицин (XI), которые содержат оксифталидную систему; в ИК-спектре найдена полоса 5,72 μ. X и XI при пиролизе дают 4-хлор-7-окси-3-метилфталид (XII), что указывает на наличие в I гидроксильной и метильной групп при $C_{(6)}$ I, III и VIII при обработке к-той образуют ангидро-(XIII), десхлорангидро-(XIV) и десдиметиламиноангидроауреомицин (XV), УФ-спектры которых сходны с УФ-спектром ангидротеррамицина. IX с HCl в CH_3OH также теряет одну молекулу воды и образует дезоксидесдиметиламиноангидроауреомицин (XVI), который при перегонке с Zn-пылью дает нафтацен. 1 *г* хлоргидрата I растворяют в 20 *мл* горячей воды, охлаждают до 40°, прибавляют 0,1 *мл* 2 н. HCl и охлаждают в бане со льдом. Повторяют перекристаллизацию дважды. Получают 0,3 *г* хлоргидрата I, т. пл. 234—236° (разл.), $[\alpha]_D^{25}$ —235° (во всех случаях *c* 1; вода), сушат при 100°/0,1 *мм*; pK_a в водн. р-ре 3,4, 7,4 и 9,2. К 0,1 моля хлоргидрата I в 250 *мл* $HCON(CH_3)_2$ (XVII) при перемешивании постепенно прибавляют 8,4 *г* $NaHCO_3$ в 175 *мл* воды, отфильтровывают и сушат азеотропной перегонкой в толуоле (XVIII), получают I, т. пл. 172—174° (разл.; из бзл.), сушат в вакууме при 100° над парафином. К 0,02 моля I в 50 *мл* сухого диоксана прибавляют 100 *мл* абс. CH_3OH, 1 *г* 5%-ного Pd/C и восстанавливают при 3 *ат* 18 час., фильтрат упаривают в вакууме досуха, растворяют в 100 *мл* воды, доводят разб. NH_4OH до pH 5 и непрерывно экстрагируют эфиром 24 часа. Осадок выпадает из эфирной и водн. фазы. Получают III, выход 3,8 *г*, т. пл. 170—175° (разл.; из XVIII), $[\alpha]_D^{25}$ —239° (CH_3OH), сушат в вакууме при 100°; pK_a 8,3 и 10,2. III в нейтр. или щел. среде ($NaHCO_3$) более устойчив, чем I. К 2,0 *г* I в 6 *мл* V при перемешивании в водяной бане прибавляют 3,0 *г* IV, через 45 сек. т-ра поднимается до 60°. Р-р охлаждают в бане со льдом до 33° через 1,25 мин., а через 2 мин. выливают в 50 *мл* воды, отфильтровывают, растворяют в 15 *мл* XVII и прибавляют 40 *мл* ацетона, получают VI, выход 31%, сушат при 100°/0,05 *мм* 5 час.; спекается без плавления ~252°, $[\alpha]_D^{25}$—324° (XVII), pK_a 7,1; 9,5.

10,0 *г* хлоргидрата **I**, 2,5 *г* CH_3COONa и 20,0 *г* Zn-пыли в 100 *мл* **VII** перемешивают 6 час. при 30—32°, в токе N_2 отфильтровывают Zn (он пирофорен), фильтрат лиофилизуют, прибавляют 85 *мл* CH_3OH и 6 *мл* конц. HCl и через 30 мин. отфильтровывают **VIII**, выход 41%, т. пл. 160—161° с выделением CH_3OH (из **XVII**-CH_3OH), сушат при 100°/0,5 *мм*, $[\alpha]^{25}_D$—302° (**XVII**), р*Ka* 7,4 и 8,9. 2 *г* **VIII** в 80 *мл* 2%-ного NaOH оставляют при ~ 20° под N_2 на 12 час. и подкисляют, получают **X**, выход 70%, т. разл. ~ 255° (из смеси диоксан-вода и бзл.), $[\alpha]^{25}_D$—132° (**XVII**), р*Ka* 7,6 и 8,5. Те же кол-ва реагентов, как для **VIII**, перемешивают 72 часа, фильтрат лиофилизуют, прибавляют 60 *мл* CH_3OH, 10 *мл* конц. HCl, быстро выливают в 200 *мл* воды, осадок экстрагируют эфиром и упаривают, получают **IX**, выход 5,5 *г*. Переосаждают из эфира петр. эфиром. 2,0 *г* **IX** в 50 *мл* 0,5 н. спирт. р-ра KOH перемешивают 4 часа под N_2 при ~ 20°, выливают в 200 *мл* воды и подкисляют конц. HCl, получают **XI**, выход 75% (из водн. ацетона, затем сп.), т. пл. 208—210° при быстром нагревании до 185°, а затем 3° в 1 мин. Когда опускают в баню, предварительно нагретую до 185°, разлагается немедленно, р*Ka* 7,5 и 8,6 50. *мг* **XI** при 100 *мм* пиролизуют, дистиллат вымывают эфиром (повторяют 5 раз), эфир упаривают и остаток дважды сублимируют, получают **XII**, выход 20 *мг*, т. пл. 110—112°, р*Ka* 8,0 (50%-ный сп.). 1,5 г **VIII** в 60 *мл* диоксана-CH_3OH (1:1) с 60 *мл* CH_3OH, насыщ. HCl, оставляют на 12 час. в рефрижераторе, получают **XV**, сушат в вакууме при 100°, т. разл. 240°, $[\alpha]^{25}_D$—229° (**XVII**).0,5 *г* хлоргидрата **I** в 20 *мл* CH_3OH, насыщ. HCl, оставляют на 2 дня при 5°, прибавляют избыток эфира, осадок отфильтровывают, растворяют в воде, доводят до pH 4,0, осадок высушивают азеотропной перегонкой с C_6H_6; получают **XIII**, т. пл. 210°, когда помещают в прибор, нагретый до 200°, и нагревают со скоростью 2° в 1 мин. (из бзл.). 5 *г* **III** в 10 *мл* CH_3OH и 40 *мл* конц. HCl нагревают на водяной бане 30 мин., нейтрализуют NaOH до pH 5,5, охлаждают и экстрагируют эфиром 3 дня, получают **XIV**, выход 22%, т. пл. 215—220° (разл.; из бзл.-гексана), $[\alpha]^{25}_D$+25° ($C_2H_5OCH_2CH_2OH$). 3,6 *г* **IX** в 100 *мл* CH_3OH смешивают с 100 *мл* CH_3OH, насыщ. HCl, через 30 мин. отфильтровывают и осадок кипятят с 40 *мл* диоксана, получают **XVI**, выход 57%, разлагается без плавления при 240—250° (из нитробензола), $[\alpha]^{25}_D$+955° (1,0% в **XVII**). 75 *мг* **XVI** смешивают с 5 *г* Zn-пыли, нагревают в токе H_2 до темнокрасного каления. Оранжево-красный дистиллат дважды сублимируют при 180° (0,05 *мм*), получают 0,5 *мг* нафтацена. Сообщение XI см. РЖХим, 1955, 26340.
М. Л.

32629. Производные α-оксо-β-ацил-γ-бутиролактона. Фёлди (α-Oxo-β-acyl-γ-butyrolactone derivatives. Földi Zoltán), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, 6, № 3—4, 307—321 (англ.; рез. русс., нем.)

Работа предпринята для определения положения атома Br в монобромизопатулине (**I**). Модельные опыты были проведены на α-оксо-β-ацето-γ-бутиролактоне (**II**) (Földiz. и др., J. Chem. Soc., 1948, 1293; Borrows E. T., Hems B. A., там же, 1945, 577). **II** является сильной к-той, структура которой лучше, всего может быть выражена ф-лами (**IIа**) или (**IIб**), причем все атомы, очевидно, находятся в плоскости 5-членного кольца. При бромировании **II** образуется лактон α-оксо-β-бромацето-γ-масляной к-ты (**III**—к-та), по силе равной сильным неорганич. к-там; сильно кислые свойства и образование темнокрасного осадка при прибавлении $FeCl_3$ исключают положение Br между двумя CO-группами. Положение Br подтверждено синтезом **III** из этилового эфира ацетопировиноградной к-ты (**IV**), Br_2 и CH_2O. Попытка циклизации **III** с помощью HCOOK (см. ссылку выше, Földi Z. и др.) ведет к получению K-соли **III** (**V**), в которой атом Br совершенно не реакционноспособен. В то же время пиридин (**VI**) или хинолин (**VII**) образует с **III** очень неустойчивые соли, которые при стоянии или нагревании выделяют HBr и дают бетаинообразные четвертичные соли, которым можно приписать ф-лы (**VIII**) или (**IX**). Р-ция **III** с тиомочевиной (**X**) ведет к 4-(2′,3′-диоксо-4-тетрагидрофурил)-2-аминотиазолу (**XI**), который с HNO_2 образует 2-имино-3-нитрозо-4-(2′,3′-диоксо-4′-тетрагидрофурил)-тиазолон-2 (**XII**). Конденсация **III** с сульфанилтиомочевиной (**XIII**) или ацетилсульфанилтиомочевиной (**XIV**), приводит к 4-(2′,3′-диоксо-4′-тетрагидрофурил)-сульфатиазолу (**XV**) или 4-(2′,3′-диоксо-4′-тетрагидрофурил)-ацетилсульфатиазолу (**XVI**) соответственно. Из **III** и тиосемикарбазида (**XVII**) в ацетоне образуется бромгидрат 4-(2′,3′-диоксо-4′-тетрагидрофурил)-2-изопропилиденгидразинотиазола (**XVIII**); при проведении р-ции в воде или CH_3OH образуется, очевидно, производное тиадиазина (Bose P. K., Chem. Zbl., 1925, I, 528). Р-ция **II** с **XVII** ведет, вероятно, к α-оксо-β-(α′-тиосемикарбазоноэтил)-γ-бутиролактону (**XIX**); однако не исключена возможность р-ции **XVII** с CO-группой, находящейся в цикле. **II** не дает с $C_6H_5NHNH_2$ или $H_2NNHCONH_2$ производных пиразола. **II** реагирует с $H_2NOH \cdot HCl$ с образованием α-оксо-β-(α′-оксиимино-этил)-γ-бутиролактона (**XX**), которому приписывается данная структура в основном по аналогии (см. РЖХим, 1954, 39434). Взаимодействие **XX** с $(CH_3CO)_2O$ в мягких условиях ведет к α-оксо-β-(α′-перацетилимидоэтил)-γ-бутиролактону (**XXI**). При кипячении **XX** с CH_3COCl происходит бекмановская перегруппировка и образуется α-ацетокси-β-(α′-ацетоксиэтилиденамино)-γ-кротонолактон (**XXII**), который при перекристаллизации из горячей воды легко теряет CH_3CO-группу и дает α-ацетокси-β-ацетамидо-γ-кротонолактон (**XXIII**). На основании этих модельных опытов можно предположить, что **I** является 3-бромизопатулином. α-Оксо-β-(β′-метоксипропионил)-γ-бутиролактон (**XXIV**), из которого образуется изопатулин (2,3,5,7)-тетрагидро-фуро-[3,4-b]-пирандион-4,7 (**XXV**) (Földi Z. и др. см. ссылку выше) при бромировании дает α-оксо-β-(α-бром-β′-метоксипропионил)-γ-бутиролактон (**XXVI**). Положение Br-атома в **XXVI** подтверждается превращением в 4-(2′,3′-диоксо-4′-тетрагидрофурил)-2-амино-5-метоксиметилтиазол (**XXVII**) при р-ции с **X**. Образование 2-амино-6-оксо-4H,8H-фуро-[3,4-c]-тиазоло-[4,5-e]-пирана (**XXVIII**) при взаимодействии **I** с **X** подтвер-

ждает α-положение Br-атома в I. **XXV** дает оксим (**XXIX**), который при бекмановской перегруппировке с CH_3COCl превращается в 1H-5,6-дигидро-7-ацетокси-3-оксо-3aH-(4)-окс-(8)-азепо-[*b* — 3,4]-фуран (**XXX**). Из **XXIX** и $C_6H_5SO_2Cl$ в присутствии **VII** образуется бензолсульфонильное производное (**XXXI**), очень термоустойчивое (перегруппировка происходит при 175°), очевидно, в результате наличия в молекуле конденсированной системы. Р-р 308 *мг* **XXV** в 2 *мл* $CHCl_3$ смешивают с 4,1 *мл* 1 н. р-ра Br_2 в $CHCl_3$, оставляют на 40 мин; отгоняют $CHCl_3$ в вакууме, получают **I**, выход 100%, т. пл. 105—108°. При перекристаллизации из воды **II** образует гидрат, т. пл. 83—85°. Смесь 142 *мг* **II** и 8 *мл* 0,34 н. барита оставляют на 20 час., получают $(COO)_2Ba$, выход 92,5%. К теплому р-ру 7,1 *г* **II** в 87 *мл* $CHCl_3$ постепенно прибавляют 20 *мл* р-ра 8,4 *г* Br_2 в $CHCl_3$, охлаждают льдом, получают 9,3 *г* **III**, т. пл. 146—148° (из эф.-$CHCl_3$). К р-ру 1580 *мг* **IV** в 4,8 *мл* $CHCl_3$ прибавляют по каплям 0,51 *мл* Br_2 (на рассеянном свету), $CHCl_3$ удаляют в вакууме, остаток смешивают с 1,5 *мл* воды и 1 *мл* 35%-ного CH_2O, добавляют 1,4 *г* K_2CO_3, охлаждают, добавляют 3,4 *мл* 5 н. HCl, экстагируют $CHCl_3$, получают 440 *мг* **III**. К теплому р-ру 300 *мг* HCOOK в 10 *мл* CH_3OH прибавляют 663 *мг* **III**, смесь кипятят, получают **V**, выход 98%. К р-ру 0,44 *г* **III** в 3,2 *мл* ацетона добавляют 0,2 *мл* **VI**, получают соль, выход 80%, т. пл. 110—115°. Аналогично получают соль **III** и **VII**, выход 93%, т. пл. 130—140° Смесь 0,45 *г* **III** и 1,8 *мл* **VI** нагревают 1 час при 100°, разбавляют эфиром, осадок дважды промывают миним. кол-вом воды, получают **VIII**, выход 78%, т. пл. >300°. Аналогично из **III** и **VII** получают **IX**, выход 82%, т. разл. 270—280°. К теплому р-ру 402 *мг* **X** в 18 *мл* ацетона прибавляют 1105 *мг* **III**, смесь оставляют на 6 час., получают бромгидрат **XI**, выход 96%, т. пл. >300°; **XI**, т. пл. 224—225°. К суспензии 198 *мг* **XI** в 2 *мл* 80%-ной CH_3COOH прибавляют по каплям 0,78 *мл* 10%-ного р-ра $NaNO_2$, оставляют на 1 час, получают **XII**, выход 97%, т. разл. 304°. Смесь 5,8 *г* **XIII**, 5,5 *г* **III** и 125 *мл* ацетона кипятят, оставляют на 12 час., получают бромгидрат **XV**, выход 94%, т. разл. 220—300°; **XV**, т. пл. 202—210° (разл.). Смесь 0,54 *г* **XIV**, 0,44 *г* **III** и 10 *мл* ацетона осторожно нагревают до полного растворения, оставляют на 12 час., выпаривают при 20°, получают **XVI**, выход 81%, т. разл. 290°. Смесь 0,9 *г* **XVII**, 2,2 *г* **III** и 20 *мл* ацетона оставляют на несколько часов, получают **XVIII**, выход 93%, т. пл. >300°. Смесь 0,18 *г* **XVII**, 0,28 *г* **II** и 4 *мл* воды оставляют на несколько часов при 0°, получают **XIX**, выход 94%, т. пл. 236° (разл.). Смесь 14,2 *г* **II**, 7,5 *г* $H_2NOH \cdot HCl$ и 100 *мл* воды осторожно нагревают и оставляют на несколько часов, постепенно добавляют 5 *г* Na_2CO_3, оставляют на 12 час. при 0°, получают **XX**, выход 84%, т. пл. 168°. Смесь 157 *мг* **XX** и 6,85 *мг* 0,34 н. барита нагревают до кипения и оставляют на 20 час., получают $(COO)_2Ba$, выход 52,8%. 1,57 *г* **XX** растворяют в 2 *мл* горячего $(CH_3CO)_2O$, после кристаллизации добавляют 2 *мл* C_6H_6, нагревают до кипения и оставляют на несколько часов, получают 1,15 *г* **XXI**, т. пл. 159°; еще 0,21 *г* **XXI** получают из маточного р-ра. Смесь 3,14 *г* **XX** и 25 *г* свежеперегнанного CH_3COCl кипятят до прекращения выделения HCl и гомогенизации смеси, кипятят 110 мин., CH_3COCl отгоняют, остаток выдерживают над NaOH при 0,1 *мм* до постоянного веса, получают 4,27 *г* **XII**, т. пл. 105° (промывание холодным CH_3OH). 4 *г* **XXII** перекристаллизовывают из 75 *мл* кипящей воды. получают **XXIII**, выход 64,5%, т. пл. 97—98,5°. К р-ру 930 *мг* **XXIV** в 6,5 *мл* $CHCl_3$ постепенно прибавляют 0,28 *мл* Br_2, оставляют на 12 час., выпаривают в вакууме при 20°, получают **XXVI**, выход ~100%, т. пл. 94—96,5° (промывание эф.-петр. эф.). Р-р 168 *мг* **X** и 530 *мг* **XXVI** в 7 *мл* ацетона оставляют на 12 час., получают бромгидрат **XXVII**, выход 74%, не плавится до 285°; **XXVII**, не плавится до 300°. Р-р 466 *мг* **I** и 153 *мг* **X** в 6 *мл* ацетона оставляют на 12 час., при охлаждении получают бромгидрат **XXVIII**, выход 77%, т. пл. 202—203° (разл.); **XXVIII** не плавится до 284°. К р-ру 3,08 *г* **XXV** в 25 *мл* горячей воды прибавляют 2 *г* $H_2NOH \cdot HCl$, оставляют на 30 мин., получают **XXIX**, выход 93,5%, вспенивается при 208—209°. Смесь 1,69 *г* **XXIX** и 9 *мл* CH_3COCl кипятят 20 мин., отгоняют избыток CH_3COCl, получают **XXX**, выход 100%, т. пл. 155—156° (промывание CH_3OH и кристаллизация из воды). 169 *мг* **XXIX** растворяют в 0,5 *мл* безводн. **VI** при осторожном кипячении, к охлажд. р-ру прибавляют по каплям 0,14 *мл* $C_6H_5SO_2Cl$, оставляют на 1 час, прибавляют 4 *г* льда, получают **XXXI**, выход 77%, т. пл. 148—150°, пенится при 175°. Г. Ш.

32630. Превращение пенициллиопсина в протогиперицин и гиперицин. Брокман, Эггерс (Umwandlung von Penicilliopsin in Proto-hypericin und Hypericin. Brockmann H., Eggers H.), Angew. Chemie, 1955, **67**, № 22, 706 (нем.)

Усовершенствован способ получения «оксипенициллиопсина» (I) и гиперицина (II) из пенициллиопсина (III). Окисление III кислородом воздуха в слабо щел. водн. CH_3OH приводит к более высокому выходу I. Хроматографически выделенное из I кристаллич. соединение $C_{30}H_{18}O_8$ (выход до 60%) идентифицировано спектроскопически, через гексабензоат и по образованию при восстановительном ацетилировании кристаллич. производного гелиантрена как протогиперицин (IV), выделенный ранее из *Hypericum hirsutum* (РЖХим, 1954, 35950). Действие света на IV приводит к II. Можно получить II, не выделяя IV: реакционную смесь подвергают действию света непосредственно после окончания окисления; сгустив р-р, извлекают II диоксаном и очищают перекристаллизацией из C_5H_5N. Выход II 50% (из расчета на III). Р. Т.

32631. Антибиотики из актиномицетов. Сообщение XXIII. Об актиномицинах. Сообщение XII. Получение и свойства чистых актиномицинов. Брокман, Грёне (Darstellung und Charakterisierung reiner Actinomycine. XII. Mitteilung über Actionomycine. Antibiotica aus Actinomyceten. XXIII. Mitteilung; Brockmann Hans, Gröne Heinz), Chem. Ber., 1954, **87**, № 7, 1036—1051 (нем.)

Усовершенствованным методом противоточного распределения и хроматографией на бумаге установлено наличие 13 актиномицинов (I). На колонне из целлюлозы I *I*, I *X* и I *C* были разделены на 17 фракций, круговая хроматография которых на бумаге установила, что 13 из них (C_{0a}, C_0, C_1, C_2, C_3, X_{0a}, X_0, X_{1a}, X_1, X_2, X_4 и I_0) имели различные значения R_{c_2} (отношение R_f соответствующего I при хроматографии на бумаге к R_f I C_2), а у остальных I (I_{0a}, I_1, I_2 и I_3) значения R_{c_2} совпали с C_{0a}, C_1, C_2 и C_3 соответственно. Исследованы свойства 7 I, полученных в кристаллич. виде. 200-ступенчатое распределение I *C* в системе метилбутиловый эфир — 1,75%-ный р-р β-нафталинсульфоната Na показало наличие I *C* в трубках 57—86, I C_2 — 92—131 и I C_3 — 146—188. Таким же образом разделили на типы I *X* и I *I*. Отдельные I были разделены круговой хроматографией на бумаге. Применялись следующие системы: *н*-дибутиловый эфир (10%-ный р-р 1,6-дисульфоната Na); *н*-дибутиловый эфир + бутанол (3 : 2) (10%-ный р-р *м*-крезотината Na), а также *н*-дибутиловый эфир + бутилацетат (1 : 3) (10%-ный р-р *м*-крезотината Na). Кристаллизовавшиеся

7 I обладали следующими свойствами (форма кристаллов, уд. вращение, т. пл., R_{c_1}) в системах бутанол + + *н*-дибутиловый эфир (2 : 3) (10%-ный р-р *м*-крезотината Na) и бутилацетат + *н*-дибутиловый эфир (3 : 1) (10%-ный р-р *м*-крезотината Na; аминокислотный состав): I C_1: шестигранные бипирамиды, шестиугольные призмы и иглы, —349° ± 10°, 241—243°, 0,72 и 0,56, треонин, саркозин, пролин, валин, метилвалин; IC_2: та же, —325° ± 10°, 237—239°, 1,0 и 1,0, треонин, саркозин, пролин, валин, метилвалин и изолейцин; IC_3: та же, —321° ± 10°, 232—235°, 1,39 и 1,61, треонин, саркозин, пролин, метилвалин, изолейцин; I I_0: та же, —314° ± 10°, 242—243°, 0,49 и 0,27, треонин, саркозин, пролин, валин и метилвалин; I I_1: та же, —353° ± 10°, 240—242°, 0,74 и 0,63, треонин, саркозин, пролин, валин и метилвалин; I X_1: та же, —309° ± 10°, 241—242°, 0,48 и 0,56, треонин, саркозин, пролин, валин и метилвалин; I X_2: ромбовидные пластинки, —341° + 10°, 244—246°, 0,72 и 0,98, треонин, саркозин, пролин, валин и метилвалин. Остальные 6 I, не полученные в кристаллич. виде: I_{0a}, I_2, I_3, X_3, X_4, C_0. Приведены кривые поглощения I_{c_2}, в УФ и ИК не отличающиеся существенно от кривых поглощения других I. Продуценты I подразделяются на образующие I *I* (*Streptom. antibioticus* и т. п.), I *X* и I *C* (*Streptom. chrysomallus* и т. п.). Процентное содержание в каждом типе I (*I*, *X* и *C*) отдельных фракций варьирует в зависимости от штаммов продуцентов и от состава среды. В каждом типе преобладают 1—2 фракции (в %): I_{0a} — 0,5, I_0 — 7,3, I_1 — 86,5, I_2 — 5,6 и I_3 — 0,5; I *X*: $X_{0a} + X_0$—5,1 — 19,6, X_1—5,3— 21,9, X_{1a} — следы — 3,7, X_2 — 88,6 — 54,8, X_3 — 0,5 — следы, X_4 — 0,5 — следы; I *C*: $C_0 + C_{0a}$ — 0 — 8,9, C_1 — 10,3— — 18 1, C_2 — 37,2 — 45,7, C_3 — 34,4 — 49,0. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 49057. Л. Х.

32632. Антибиотики из актиномицетов. Сообщение XXIV. Резистомицин. Сообщение II. Брокман, Шмидт-Кастнер (Resistomycin, II. Mitteilung XXIV. Mitteilung uber Antibiotica aus Actinomyceten. Brockmann Hans, Schmidt-Kastner Günter), Chem. Ber., 1954, **87**, № 10, 1460—1469 (нем.)

Описано культивирование *Streptomyces resistomycificus* и выделение из мицелия очень плохо растворимого в воде антибиотика резистомицина ($C_{28}H_{18}O_6$) (I), который обладает антибиотич. активностью против *St. aureus* при разбавлении 1 : 2·10⁶ и *Mycobacterium tuberculosis* от 1 : 500 000 до 1 : 1 000 000. I чрезвычайно устойчив к к-там и щелочам; не изменяется в 1 н. KOH при 90° в токе N_2 в конц. H_2SO_4 при 120° и сублимируется при 213—215°/1,2·10^{-4} *мм*. I содержит 4 активных атома H, две *C*-метильных группы и три кислых группы (потенциометрич. титрование в этилендиамине), нерастворим в $NaHCO_3$, не реагирует с CH_2N_2, но с 1 *экв* 1 н. NaOH образует Na-соль; с $(CH_3CO)_2O$ в присутствии H_2SO_4 образует в основном моноацетат I, т. пл. 273°, и немного диацетата, т. пл. 270° (оба из диоксана, разделены хроматографированием на $CaSO_4$). I или его Na-соль с $CH_3(CH_2)_{16}COCl$ (II) образует моностеарат I (III). При гидрировании в лед. CH_3COOH с большим избытком Pt I присоединяет 4 моля H_2. Приведена кривая УФ-спектра I. Состав питательного р-ра (в %): 2 (объемных) глицерина, 0,25 гликокола, 0,1 NaCl, 0,1 K_2HPO_4, 0,01 $FeSO_4$, 0,01 $MgSO_4$, следы $CaCO_3$, 0,5 дрожжевого сока (1 : 10 вес. ч. дрожжей и воды). Р-р оставляют на 22 дня при 27°, мицелий отделяют, вымораживают сухим льдом и высушивают в вакууме при 60—70°. Выход сухого мицелия 5,5 *г* из 1 *л* р-ра. 1 *кг* мицелия непрерывно экстрагируют 50 час. петр. эфиром, затем 50 час. эфиром. Из эфир. р-ра получают I, выход 20 *г*, т. пл. 315° (разл.; из ацетона и диоксана). 500 *мг* I с 8-кратным избытком II нагревают 8 час. при 140°, получают III, т. пл. 113° (из диоксана). М. Л.

32633. Диастереизомеры α, α′-диаминопимелиновой кислоты. Идзуми (α,α′-ジアミノピメリン酸の立體異性體について. 泉美治), 日本化學雜誌、Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 11, 1152—1155 (япон.)

Диаминопимелиновая к-та (I) разделена на *d*-I, *l*-I и *мезо*-расщеплением дибензоильных производных I (II) с помощью папаина (III) (Chem. Abstrs, 1940, 34, 4382) 18 *г* II растворяют в 100 *мл* 10%-ного NaOH, прибавляют CH_3COOH до pH 5 и нагревают с 120 *мл* 0,1 н. фосфатного буфера (pH 5,0) (IV) и 9 *мл* $C_6H_5NH_2$, получают смесь (V). Р-р фермента (VI) готовят экстракцией 20 *г* III смесью 60 *мл* IV и 40 *мл* воды в течение 20 час. при 20° и последующим прибавлением 10 *мл* 1%-ного NaCN, который предварительно нейтрализуют CH_3COOH до pH 5,0. V и VI смешивают, оставляют на 20 час. при 37°, получают кристаллич. осадок (VII); фильтрат, содержащий дибензоильное производное *d*-I (VIII), подкисляют, фильтруют, осадок растворяют в 10 *мл* спирта, обесцвечивают и обрабатывают 30 *мл* воды, получают 5,0 *г* VIII. VIII очищают от примеси дибензоильных производных *l*-I (IX) и *мезо*-I (X) повторной обработкой III, получают 2 *г* VIII, т. пл. 186—187°. VIII гидролизуют 30 *мл* 20%-ной HCl в течение 8 час., р-ритель удаляют, остаток растворяют в воде и обесцвечивают, р-р упаривают, остаток растворяют в NH_4OH и концентрируют, концентрат обрабатывают CH_3OH, получают 1,0 *г* *d*-I, разл. при 309—310°, $[\alpha]_D^{16}$ — 30,4° (6 н. HCl); хлоргидрат, разл. при 288°. VII кипятят 5—10 мин. с 200 *мл* CH_3COOH, охлаждают, фильтруют, получают 6,5 *г* дибензоильного производного дианилида *l*-I (XI), разл. при 307—308°, и фильтрат (XII). Гидролизом XI 60 *мл* 40%-ной HBr (4 часа) и обработкой, аналогичной VIII, получено 1,25 *г* *l*-I, разл. при 310—312°, $[\alpha]_D^{16}$ + 30,4° (6н. HCl); хлоргидрат, разл. при 288°. XII упаривают, кипятят с 50 *мл* $(CH_3)_2CO$ 20 мин., горячий р-р фильтруют, фильтрат обрабатывают 50 *мл* воды и концентрируют, получают 6,0 *г* неочищ. дибензоильного производного (XIII) *мезо*-I моноанилида. Р-р XIII в 30 *мл* этилцеллосольва обесцвечивают, обрабатывают 60 *мл* воды, фильтруют горячим, из охлажд. фильтрата через ~ 16 час. получают 4,0 *г* XIII, т. пл. 220—221°. XIII гидролизуют 20%-ной HCl 8 час., получают 1,3 *г* *мезо*-I, разл. при 313—315°; $[\alpha]_D^{16}$ 0° (6 н. HCl); хлоргидрат, разл. при 264—265°; X, т. пл. 194—195°. Природный I, выделенный ранее (Chem. Abstrs, 1951, 45, 76356) соответствует *мезо*-I.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 17, 11550i. Koji Nakanishi

32634. Синтез 2-циклопентен-1-глицина — аналога ингибирующих аминокислот. Деннис, Плант, Скиннер, Сатерленд, Шайв (Synthesis of 2-cyclopenten-1-glycine, an inhibitory amino acid analog. Dennis Robert L., Plant William J., Skinner Charles G., Sutherland George L., Shive William), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2362—2364 (англ.)

С целью сравнения ингибирующего действия 2-циклопентен-1-глицина (I) и циклопентанглицина на усвояемость изолейцина *Escherichia coli* осуществлен синтез I. Высказано предположение, что ингибирующее действие I связано, повидимому, с плоскостным строением заместителя у α-углеродного атома. Синтез I был осуществлен по схеме: $RCl \rightarrow RC(COOC_2H_5)_2$-NHCOR′ → RCH (COOH)$NH_2$, где R = $\overline{CH_2CH_2CH{=}CHCH}$—

Другой возможный путь синтеза через этиловый эфир α-циано-2-циклопентен-1-уксусной к-ты (**II**), гидразид α-циано-2-циклопентенуксусной к-ты (**III**) и ее азид (**IV**) приводит не к **I**, а к 2-(2-циклопентенил)-гидантоиновой к-те (**V**), которая была получена также при обработке **I** KCN. 2-хлорциклопентен (**VI**) получен присоединением HCl к циклопентадиену (см. C. R. Noller, R. Adams J. Amer. Chem. Soc., 1926, **48**, 2444). Из 0,46 моля этилового эфира ацетаминомалоновой к-ты, 0,43 моля Na в 400 *мл* спирта и 0,45 моля **VI** получено 37,1 *г* диэтилового эфира 2-циклопентенацетаминомалоновой к-ты (**VII**), т. пл. 52—53° (из воды). 0,04 моля **VII** гидролизуют нагреванием 3 часа с 100 *мл* 10%-ной HCl и р-р упарен досуха. Остаток растворен в 25 *мл* воды и доведен насыщ. р-ром NH_4OH до pH 7; выход **I** 2,05 *г*, т. пл. 252—255° (из изопропилового сп., разл.). Из 1 моля C_2H_5ONa, 1 моля этилового эфира циануксусной к-ты и 1 моля **VI** в 650 *мл* спирта получено 30% **II**, т. кип. 86—88°/0,5 *мм*, n_D^{25} 1,4637, d_4^{25} 1,0485. 0,1 моля **II** обработаны 0,1 моля 95%-ного гидразина в 55 *г* кипящего спирта (1 час); выход **III** 64%, т. пл. 90—91°. К охлажд. до 0° смеси 0,03 моля **III**, 20 *мл* воды, 2,5 *мл* конц. HCl и 100 *мл* эфира прибавлен р-р 0,03 моля $NaNO_2$ в 20 *мл* воды и затем 50 *мл* спирта. Эфир удален, спирт. р-р **IV** после двухчасового кипячения упарен и обработан 0,03 моля $Ba(OH)_2$; выход **V** 1,5 *г*, т. пл. 197—200°. Из 0,0025 моля **I**, 0,0035 моля KCN в 20 *мл* воды и 0,0035 моля лед. CH_3COOH получено 0,2 *г* **V**. В. В.

32635. Установление строения инсулина. Ленс (De Structuurbepaling van Insuline. Lens J.), Chem. Weekbl., 1953, **49**, № 18, 305—307 (голл.)

Молекула инсулина состоит из 4 пептидных цепей, связанных с цистином через мостики S — S. Путем частичного гидролиза удалось расщепить пептидные цепи на более короткие пептиды и с помощью хроматографии их разделить. Повторением этой процедуры удалось идентифицировать аминокислоты, входящие в состав пептидов. Л. П.

32636. Этиловый эфир тиолтрифторуксусной кислоты как специфическое ацилирующее средство для синтеза пептидов. Шалленберг, Калвин (Ethyl thioltrifluoroacetate as an acetylating agent with particular reference to peptide synthesis. Schallenberg Elmer E., Calvin M.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2779—2783 (англ.)

Этиловый эфир тиолтрифторуксусной к-ты **I** (Hauptschein M. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 4005), в котором сочетаются электрофильные свойства трифторацильной группы и аминофильные свойства атома S в тиолах, применяют в качестве ацилирующего средства для аминокислот и пептидов. Ацилирование проводят при pH 8—9 в водн. р-ре, получают N-(трифторацетил)-аминокислоты, которые устойчивы и не изменяются при двухлетнем стоянии, а при pH > 10 гидролизуются, при pH 10 пептидные связи не затрагиваются. Скорость гидролиза трифторацетопроизводных ряда аминокислот исследована при pH 12. При введении CF_3CO-группы и гидролизе не изменяется оптич. вращение, что показано на примере L-фенилаланина (**II**), выделенного после гидролиза в виде его анилида (**III**). Видимые спектры внутримолекулярных Cu-комплексов в водн. р-ре показывают, что CF_3CO-группа в монотрифторацетил-D,L-лизине (**IV**) и трифторацетил D,L-орнитине (**V**) находится в конечной аминогруппе, а не в α-положении. Спектр комплекса **V** в кислом р-ре соответствует спектру внутренних комплексов α-аминокислот. При действии **I** на глицил-D,L-фенилаланин (**VII**) получают N-трифторацетоглицил-D,L-фенилаланин (**VIII**), который синтезируют так же через тиолфениловые эфиры. Р-р 5,04 ммоля глицина в 5 *мл* воды доводят до pH 10 при помощи 3,02 *мл* 1,0 н. NaOH, добавляют 11,50 ммоля **I** и встряхивают 18 час., затем подкисляют 2 *мл* 1 н. HCl и экстраг. эф., получают трифторглицин **VI**, выход 54,8%, т. пл. 114—116,5° (из бзл.). К р-ру 10 ммолей глицина в 10 *мл* NaOH добавляют 40 *мл* буфера $Na_2B_4O_7$ с pH 9,2 и 15,6 ммоля **I**; через 2 часа выход 19,3%, 4 часа 34,1,6 час. 75,3%, 8 час 91,3%. К р-ру 10 ммолей монохлоргидрата D,L-лизина в 10 *мл* 1 н. NaOH добавляют 2 *мл* **I** и встряхивают смесь 6 час., получают **IV**, выход 69%, т. пл. 226—231° (разл., из водн. сп.). К суспензии 10 ммолей этилового эфира D,L-тирозина в 10 *мл* этилацетата добавляют 2 *мл* **I**, встряхивают 24 часа и упаривают досуха в вакууме, получают этиловый эфир трифторацето-D,L-тирозина, выход 99%, т. пл. 172,6—174° (из этилацетата-петр. эф.). Аналогично получают N-трифторацетил-D,L-норлейцин (**IX**), выход 53%, т. пл. 79—82,5° (из бзл.), а также N-трифторацето-4-аминобензойную к-ту, выход 92,3%, т. пл. 274° (из сп.-воды; 5 : 3 сублимация), ε-трифторацетоамино-*н*-капроновую к-ту выход 71,3,%, т. пл. 88,6—90,6° (из бзл.-гексана); дигидрат трифторацето-L-аргинина, выход 62,9%, т. пл. 140—124° (из воды), трифторацето-L-аспарагин, выход 64,5%, т. пл. 163,8—165,2° (из CH_3OH, воды), трифторацето-D,L-метионин, выход 70,2%, т. пл. 94,2—96,5° (из бзл.-петр. эф.; 2 : 1), **V**, выход 53,5%, т. пл. 228—232° (разл., из водн. сп.; 1 : 1), трифторацето-DL-фенилаланин, выход 80,4%, т. пл. 125,6—126,8° (из бзл.-гексана; 1 : 1), трифторацето-L-(—)-фенилаланин (**X**), выход 76,2%, т. пл. 119,4—120,6° (из бзл.-C_6H_{14}; 1 : 1), гидрат трифторацето L-(—)-триптофана, выход 48,4%, т. пл. 162—164° (из воды), трифторацето-D,L-валин, выход 64,6%, т. пл. 117,6—120,5° (из бзл.-петр. эф.). К р-ру 0,241 ммоля **IX** в 10 *мл* 50%-ного водн. спирта добавляют 2,93 *мл* 0,1 н. NaOH до pH 12, а затем поддерживают pH 12—12,1, добавляя р-р щелочи, по расходу которой судят о степени гидролиза. Приведен график гидролиза **VI**, **IV**, **IX** и **X**. К суспензии 0,025 моля **VI** добавляют 0,041 моля $SOCl_2$ и кипятят 2,5 часа, затем упаривают в вакууме в атмосфере N_2, добавляют 10 *мл* C_6H_6, вновь упаривают, обрабатывают 0,034 моля тиофенола в 10 *мл* C_6H_6, кипятят 4 часа и оставляют на 12 час. Получают тоофениловый эфир N-трифторацетоглицина, выход 82,4%, т. пл. 80,2—81,5° (из бзл.-C_6H_{14}). Р-р 1,01 ммоля последнего в 4 *мл* тетрагидрофурана добавляют к 1,01 ммоля D,L-фенилаланина в 4 *мл* воды и 1 *экв* NaOH, встряхивают 48 час. при ~20°, упаривают досуха в вакууме и нагревают с 3 *мл* 1 н. HCl, получают **VIII**, выход 30%, т. пл. 152,5—155° (из воды). К р-ру 1,0 ммоля **VII** в 1 *мл* 1 н. NaOH добавляют 0,25 *мл* **I** и встряхивают 5 час. После обработки 0,5 *мл* 6 н. HCl получают **VIII**, выход 98%. Р-р 1,0 ммоля **X**, $[\alpha]_D^{24,8} + 13,8°$ (0,0208 *г* в 5 *мл* 95%-ного сп.), $[\alpha]_D^{25} + 36,4°$ (0,0187 *г* в 5 *мл* лед. CH_3COOH) в 5 *мл* спирта обрабатывают 5 *мл* 1 н. NaOH и оставляют на 24 часа при 20°, затем титруют 1 н. HCl и упаривают досуха, получают **II**, выход 44%, $[\alpha]_D^{22} - 32,6°$. К р-ру 1,00 *г* **X** в 5 *мл* C_6H_6 добавляют 2,7 ммоля $SOCl_2$, кипятят 2,5 часа и упаривают в вакууме в атмосфере N_2, получают хлорангидрид **X** (**XI**), выход 60,3%, т. пл. 109,5—111,5° (из бзл.-петр. эф.). К р-ру **XI** (из 130,8 *г* **X**) в 5 *мл* ацетона добавляют 0,2 *мл* воды, оставляют на 6 час. при ~20° и упаривают в вакууме. Получают **X**, выход 73,7%, $[\alpha]_D^{25} + 15,5°$ (0,0247 *г* в 5 *мл* сп.). К р-ру **XI** (из 0,094 ммоля **X**) в 5 *мл* C_6H_6 на холоду добавляют 2,4 ммоля анилина в 5 *мл* C_6H_6, нагревают 1 час и упаривают в вакууме, получают

N-трифторацето-L-фенилаланиланилид (**XII**), выход 80,8%, т. пл. 195,5—198,5° (из 70%-ного сп.), $[\alpha]_D^{27,2}$ + + 54,3° (0,0196 *г* в 5 *мл* сп.). К р-ру 91,1 *мг* **XII** в 5 *мл* спирта добавляют 1 *мл* 1 н. NaOH, оставляют на 48 час. при ~ 20° и подкисляют 1 н. HCl, получают **III**, выход 56,9%, т. пл. 72,6—74,2° (из 50%-ного сп.), $[\alpha]_D^{25,5}$ + 22,1° (0,0102 *г* в 1,00 *мл* абс. сп.). Н. Ш.

32637. Синтез пептидов аминолизом оптически активных эфиров. Боданский, Селке, Тёмёркень, Вейс (Peptide synthesis by aminolysis of active esters. Bodánszky M., Szelke M., Tömörkény E., Weisz E.), Chemistry and Industry, 1955, № 47, 1517 (англ.)

Показано, что *n*-нитрофениловые эфиры аминокислот можно применять для синтеза фталилпептидов (РЖХим, 1956, 19387). Получены фталилглицилглицин, фталилглицил-L-аспарагин, фталил-D-лейцилглицин. *n*-Нитрофениловый эфир S-бензил-N-карбобензокси-L-цистеина в этилацетате дает с этиловым эфиром L-пролил-L-лейцил-глицина этиловый эфир S-бензил-N-карбобензокси-L-цистеил-L-пролил-L-лейцилглицина. В. С.

32638. Восстановление пиримидиновых нуклеозидов посредством натрия и этанола в жидком аммиаке. Берк (The reduction of pyrimidine nucleosides with sodium and ethanol in liquid ammonia. Burke D. C.), J. Organ. Chem., 1955, **10**, № 5, 643—645 (англ.)

Разработан метод идентификации углеводной составляющей (в том числе дезоксирибозы) нуклеозидов (НК). 10—20 *мг* НК растворяют в 50 *мл* жидкого NH_3 + 1 *мл* спирта, вводят 30—50 *мг* Na, перемешивают (3 часа, охлажд. смесью твердой CO_2 + CH_3OH), добавляют 20 *мл* воды, удаляют NH_3 (25° / 20 *мм*), р-р проводят через ионит (дауекс 50, H-форма), к элюату добавляют 1 *мл* 0,88 н. NH_4OH, упаривают (40—50°/ 20 *мм*), остаток хроматографируют на бумаге. Изомеризации пентоз не наблюдается. К нуклеотидам и нуклеиновым к-там метод не применим вследствие нерастворимости их в жидком NH_3. Повидимому, отщепление углевода протекает под влиянием ионита, а не в процессе восстановления НК. Г. С.

32639. Синтезы DL-α-липоевой кислоты. Рид, Ниу Цзин-и. (Syntheses of DL-α-lipoic acid. Reed Lester J., Niu Ching-I), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 2, 416—419 (англ.)

Полученный ранее (РЖХим, 1955, 40284) этиловый эфир 6-кето-7-октеновой к-ты (I) переводят в этиловый эфир 8-бром-6-оксиоктановой к-ты (II), а затем в этиловый эфир 6,8-дибромоктановой к-ты (III). Взаимодействием последнего с CH_3COSK с последующим омылением приготовляют 6,8-димеркаптооктановую к-ту (IV), окислением которой получают DL-α-липоевую к-ту (V); переход от III к IV осуществлен также через 6,8-(дибензилмеркапто)-октановую к-ту (VI). Второй путь синтеза V. Конденсация этилового эфира δ-хлорформилвалериановой к-ты (VII) с этиленом в присутствии $AlCl_3$ приводит к этиловому эфиру 8-хлор-6-кетооктановой к-ты (VIII); его превращают в этиловый эфир 8-хлор-6-оксиоктановой к-ты (IX) и далее в этиловый эфир 6,8-дихлороктановой к-ты (X), который аналогично III переводят в VI и затем в V. Выход V, считая на VII, в первом случае 17%, во втором 36%. Перегонкой VIII с ловушкой, охлаждаемой жидким N_2, получают I, выход 72—80%, т. кип. 112—114°/2 *мм*, n_d^{25} 1,4485. Р-р 0,28 моля I в 50 *мл* C_6H_6 обрабатывают 0,31 моля газообразного HBr (газа) (20 час., 0°), продукт восстанавливают 0,14 моля $NaBH_4$ в спирте, выход II 55—64%, т. кип. 132/0,5 *мм*, n_d^{25} 1,4767. Из 0,32 моля II в 50 *мл* CCl_4 и 0,12 моля PBr_3 (0°, 2,5 часа, затем 20°, 16 час.) получают III, выход 55—63%, т. кип. 119°/0,4 *мм*, n_D^{25} 1,4938. Смесь 0,81 моля $AlCl_3$ и 0,37 моля VII в 450 *мл* CCl_4 насыщают этиленом (2 часа), разлагают льдом. Продукт р-ции извлекают $CHCl_3$, восстанавливают 0,19 моля $NaBH_4$, выход IX 65—71%, т. кип. 121°/0,5 *мм*, n_D^{25} 1,4580. Р-цией IX с $SOCl_2$ в C_6H_6 синтезируют X, выход 80—85%, т. кип. 109°/0,7 *мм*, n_D^{25} 1,4603. К р-ру 0,22 моля Na в 150 *мл* абс. C_2H_5OH прибавляют 0,22 моля $C_6H_5CH_2SH$ и 0,1 моля X (кипячение 14 час. в токе N_2); вводят 0,17 моля KOH (20°, 20 час.), выход VI 75—80%, т. пл. 68—69° (из бзл.-технич. гексана). Аналогично III дает VI, выход 82%. Восстановлением Na в жидком NH_3 VI переводят в IV, выход 82%, т. кип. 160—162°/0,7 *мм*, n_D^{25} 1,5231. К р-ру CH_3COSK (из 0,19 моля CH_3COSH) в спирте прибавляют 0,088 моля III, кипятят (5 час., ток N_2), обрабатывают 0,53 моля KOH (20°, 17 час.), продукт р-ции окисляют в $CHCl_3$ посредством J_2 в р-ре KJ, выход V 60—68%, 0,05 моля VI восстанавливают Na в жидком NH_3. Продукт р-ции окисляют в водн. р-ре током O_2 в присутствии $FeCl_3$, выход V 82—85%. Г. С.

32640. Кислоты высокой ненасыщенности, содержащиеся в жирах сардин. XV. Кислоты с C_{16} и C_{18} в нерастворимых в эфире и петролейном эфире бромидах из низшей фракции метиловых эфиров концентрата высоконенасыщенных кислот. XVI. Структура гексадекатетраеновой и октадекатриеновой кислот. XVII. Повторное исследование структуры эйкозатетраеновой кислоты. XVIII. Измерение ультрафиолетовых спектров поглощения высоконенасыщенных кислот, изомеризованных щелочами. Тояма, Ямамото (鰮油中の高度不飽和酸の研究（第15報）. 高度不飽和酸濃縮部メチルエステルの低溜分より得たエーテル不溶性臭化物及び石油エーテル不溶性臭化物中のC_{16}酸及びC_{18}酸（第16報）.ヘキサデカテトラエン酸及びオクタデカトリエン酸及びオクタデカトリエン酸の構造（第17報）.エイコサテトラエン酸の構造の再確認（第18報）.アルカリ異性化した5種の高度不飽和酸の紫外部吸收スペクトルの測定.外山修之、山本勉）、油脂化學協會誌、 Юси кагаку кёкайси, J. Oil. Chemists' Soc., Japan, 1953, **2**, № 3, 10—14; № 4, 9—11; № 5, 15—16, 17—20 (япон.)

Сообщение XV. Обеспарафиненный жир сардин (кислотное число (КЧ) 1,42, число омыления (ЧО) 189,2, иодное число (ИЧ) 193,2) после осаждения солей ацетоном давал концентрат высоконенасыщ. к-т. (ИЧ 335) с выходом 34%. Метиловый эфир концентрата этих высоконенасыщ. к-т разделялся перегонкой в вакууме на 5 фракций. Первый дистиллат (А) с т. кип. <170°/0,1 *мм* (1258 *г* из 6,7 *кг*), имевший ЧО 200,1 и ИЧ 251,2 (100 *г*), растворяли в 1 *л* этилового эфира и бромировали при —5°. Нерастворимые в этиловом эфире бромиды (I) были отделены от растворимых в этиловом спирте соединений, а растворимые в этиловом эфире бромиды обрабатывались петр. эфиром для отделения нерастворимых в нем бромидов (II). Из 1200 *г* А получено 950 *г* I и 427 *г* II. Жирные к-ты, полученные после дебромирования I, исследовались путем фракционированной перегонки их метиловых эфиров, фракционированием бромидов с помощью горячего и холодного C_6H_6 и фракционированным осаждением Na-солей ацетоном. Из I были выделены следующие к-ты: фракция C_{16}— хирагоновая к-та (гексадекатриен-6, 10, 14-овая к-та) (Chem. Abstrs, **2**,**3**, 5053 и **29**, 6208) и гексадекатетраеновая к-та (III), n_D^{20} 1,4911, d_4^{20} 0,9364, число нейтр-ции (ЧН) 229,9, ИЧ 400,9; фракция C_{18}— октадекатриеновая к-та (IV), n_D^{20} 1,4796, d_D^{20} 0,9226, ЧН 202,3, ИЧ 279,5 и мороктовая (октадекатетраен-4,8,12, 15-овая к-та). Присутствие октадекапентаеновой к-ты не было подтвер-

ждено, но возможность ее наличия отрицать нельзя. III была превращена в свой бромид, т.пл. 210°(чернеет), белый порошок с содержанием брома 71,92%; при полном гидрировании III получена пальмитиновая к-та, т. пл. 62°, ЧН 218,5. IV превращена в свой бромид, т. пл. 215° (чернеет), содержащий 63,60% брома, а после полного гидрирования дала стеариновую к-ту с т. пл. 67—67,5° и ЧН 196,5. Хирагоновая к-та и IV разделялись как и высоконенасыщ. к-ты из II. Хирагоновая к-та окислена по методу Хадзура в гексаоксипальмитиновую к-ту, т. пл. 121—122°, ЧН 161,3, а IV окислена в гексаоксистеариновую к-ту, т. пл. 178—179, ЧН 146,3. Октабромиды из III и мороктовой к-ты несколько растворимы в горячем C_6H_6.

Сообщение XVI. При окислении $KMnO_4$ калиевой соли III в водн. р-ре и бутилового эфира III в р-ре ацетона получается янтарная к-та и, вероятно, CH_3COOH, малоновая к-та, но не получается муравьиной к-ты. Очень вероятно, что III является гексадекатетраен-4, 8, 11, 14-овой к-той (отчасти по аналогии со строением мороктовой к-ты). При окислении $KMnO_4$ этилового эфира IV в среде ацетона получается адипиновая к-та, янтарная к-та (выделена) и масляная к-та (открыта хроматографией на бумаге соответствующих гидроксамовой и бутилгидроксамовой к-т). Можно заключить, что IV является октадекатриен-6,10, 14-овой к-той.

Сообщение XVII. Эйкозатетраеновая к-та (V) была получена из высококипящего дистиллата (Д) метиловых эфиров концентрата высоконенасыщ. к-т из обеспарафиненного жира сардин. (А — ниже 170°, Д — выше 190°/0,1 *мм*). Из 203 *г* Д было собрано 33,2 *г* фракции ЧО 177,2, ИЧ 355,2, перегоняющейся при последующей дистилляции при 200—205°/1 *мм*. При дальнейшем фракционировании Na-солей осаждением ацетоном получена фракция с ЧН 183,9 и ИЧ 334,1, что соответствует V. Она дает октабромиды с т. пл. 240°, при полном гидрировании дает арахидиновую к-ту с т. пл. 75°. При окислении $KMnO_4$ этилового эфира V образуется масляная и янтарная к-ты и моноэтиловый эфир янтарной к-ты: V идентифицирована как эйкозатетраен-4, 8, 12, 16-овая к-та (Chem. Abstrs, **29**, 8378 (6).

Сообщение XVIII. Перед изомеризацией были измерены уд. коэфф. поглощения к-т (в указанном порядке) для длин волн 233, 268, 316 и 346 *mμ*: хирагоновая, 3,32, 0,90, —, —; мороктовая, 3,55, 1,01, 0,16, —; V, 5,28, 2,95, 0,53, —, эйкозапентаеновая, 7,08, 3,53, 0,48, 0,15, и клапанодоновая, 6,53, 4,07, 0,48, 0,10. Все эти к-ты были получены из жира сардин. При изомеризации KOH в глицерине или KOH в гликоле степень сопряжения связей увеличивалась с увеличением конц-ии KOH. Условия изомеризации, предложенные Хербом (Chem. Abstrs, **46**, 1271 и **47**, 888) — 21%-ный KOH в гликоле, т-ра 180° и время 15 мин.— оказались подходящими и для высоконенасыщ. к-т. При изомеризации жирных к-т с равным числом этиленовых связей в одинаковых условиях к-ты с меньшим числом C дают соединение с большим кол-вом сопряженных связей. Различие в легкости образования сопряженных систем объясняется относительным расположением несопряженных этиленовых связей. Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 3, 1710c — 1711c. Sin'itirô Kawamura.

32641. Изучение природных ацетиленовых соединений. XVIII. Синтезы некоторых фенилацетиленов, относящихся к соединениям *Compositae*. **Брун, Скаттбёль, Сёренсен** (Studies related to naturally occurring acetylene compounds. XVIII. The synthesis of some phenylacetylenes related to *Compositae* compounds. Bruun Torger, Skatteböl Lars, Sörensen Nils Andreas), Acta chem. scand., 1954, **8**, № 10, 1757—1762 (англ.)

В целях подтверждения строения некоторых природных соединений, содержащих тройную связь, синтезированы 1-фенил-7-ацетоксигептен-5-диин-1,3 (I), оказавшийся идентичным одному из компонентов эфирного масла *Coreopsis* (ср. Сообщение XVII РЖХим, 1956, 22575), метиловый эфир 1-фенилгексен-5-диин-1,3-(6)-карбоновой к-ты (II) и фенилоктатриин-1, 3, 5 (III). УФ-спектр II оказался очень близким к спектру метилового эфира декадиен-2,8-диин-4,6-овой к-ты, выделенного из природных источников. Так как УФ-спектр поглощения III близок к таковым I и II (приведены кривые), то, по мнению авторов, качественные спектроскопич. определения в трииновом ряду невозможны. Через смесь 5 *г* фенилацетилена (IV), 4,1 *г* пентен-2-ин-4-ола-1 и р-ра 112,4 *г* NH_4Cl, 72,5 *г* CuCl и 5,9 *г* $FeCl_3$ в 280 *мл* воды пропускают воздух (6,5 часа), продукт р-ции извлекают эфиром, остаток после испарения р-рителя извлекают петр. эфиром (3×100 *мл*, т. кип. 40—70°), вытяжки хроматографируют свободной от щелочи Al_2O_3 (см. Mancera O. и др.) J. Chem. Soc., 1952, 1025), дифенилдиацетилен элюируют петр. эфиром и петр. эфиром-C_6H_6, 7-фенилгептен-2-диин-4,6-ол-1 (V) — эфиром, выход 0,3 *г*, т. пл. 71—72° (из петр. эф.) (идентичен полученному омылением I из *Coreopsis*). I получают из V действием $(CH_3CO)_2O$ в пиридине (2 суток на холоду и 3 часа при ~20°, т. пл. 45—46° (из петр. эф.). II синтезируют из 8,0 *г* (неочищ.) IV, 3,75 *г* метилового эфира бутен-1-ин-2-карбоновой-1 к-ты в водн. р-ре (190 *мл*) 76 *г* NH_4Cl, 49 *г* CuCl и 4,0 *г* $FeCl_3$ подобно V, повторное хроматографирование на Al_2O_3 (см. ссылку) (петр. эф.-бзл., бзл.) дает II, т. пл. 44—45° (из петр. эф.). 105 *г* α-бромкоричного альдегида и 25,4 *г* этиленгликоля кипятят в 150 *мл* $C_6H_5CH_3$ в присутствии 100 *мг* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ до полного отделения воды (7,4 *мл*), циклич. ацеталь α-бромкоричного альдегида (т. кип. 168—172°/16 *мм*) обрабатывают подобно описанному (Синтезы органич. препаратов. Изд-во ин. лит., 1952, сб. 3, 444), получают фенилпропаргиловый альдегид (VI). К р-ру C_2H_5MgBr (из 8 *г* Mg) в 100 *мл* тетрагидрофурана (VII) добавляют р-р 15 *г* пентин-1-ола-3 в 30 *мл* VII в течение 1 часа, кипятят смесь 1 час, к кипящему р-ру добавляют при охлаждении по каплям 15 *г* VI, кипятят смесь еще 1 час, охлаждают, разлагают ледяной водой и разб. H_2SO_4, слой VII отделяют, водн. извлекают эфиром, отгонка р-рителей дает 1-фенилоктадиин-1,4-диол-3,6 (VIII), выход 20 *г*, т. кип. 100°/ /0,005 *мм*. К р-ру 17 *г* VIII в 15 *мл* пиридина при —15° приливают по каплям 15 *мл* $SOCl_2$, через 4 часа при ~20° добавляют воду, 1-фенил-3,6-дихлороктадиин-1,4 (IX) извлекают эфиром, вытяжки промывают 2 н. HCl и 5%-ным Na_2CO_3, выход 12 *г*. К р-ру C_2H_5OK (из 4 *г* K) в 100 *мл* C_2H_5OH при — 15 и 20° в атмосфере N_2 прибавляют по каплям 12 *г* VIII (0,5 часа), через 1,5 часа приливают воду, III извлекают эфиром, очищают повторным хроматографированием на Al_2O_3 и перегонкой, выход 1,3 *г*, т. кип. 60°/0,0005 *мм*. При гидрировании III над $Pd/BaSO_4$ поглощается 5,9 моля H_2 и образуется *н*-октилбензол, n_D^{20} 1,4850. А. Х.

32642. Изучение природных ацетиленовых соединений. XIX. Выделение 1-ацетокси-*н*-тридека-2, 10, 12-триен-4, 6, 8-триина из *Carlina vulgaris* **L. Сёренсен, Сёренсен** (Studies related to naturally occurring acetylene compounds. XIX. The isolation of 1-acetoxy-*n*-trideca-2 : 10 : 12-triene-4 : 6 : 8-triyne from *Carlina vulgaris* L. Sörensen Jörgine Stene, Sörensen Nils Andreas), Acta chem. scand., 1954, **8**, № 10, 1763—1768 (англ.)

Из чертополоха *Carlina vulgaris* L. *eu-vulgaris* Holmboe, выделен 1-ацетокси-*н*-тридека-2,10,12-триен-4,6,8-триин (I), основной хромофор липоидов всех частей растения.

Р-р в петр. эфире эфирных масел ацетонового экстракта ($\sim 20°$) или отгона с водяным паром хроматографирован на слегка дезакт. Al_2O_3; **I** вымывается смесью C_6H_6 + петр. эфир (1 : 1). При 0,0001 *мм* (т-ра бани $< 70°$) перегоняется сначала другой хромофор ($\lambda_{макс}$ 3320, 3140, 2580A), затем (т-ра бани 80°) — **I**, т. пл. — 15°, УФ-спектр (в гексане) весьма схож с УФ-спектром 1-фенил-*н*-ундека-7,9-диен-1,3, 5-триина (**II**) из эфирного масла некоторых видов *Coreopsis* (РЖХим, 1956, 22575). ИК-спектр: острый пик 1750 $см^{-1}$, сильная полоса 1225 $см^{-1}$ (ацетокси-группа). При каталитич. гидрировании ($Pd / BaSO_4$) **I** дает 1-ацетокси-*н*-тридекан (**III**), р-р **I** в C_6H_6 облучают 1,5 часа Hg-лампой, добавляют насыщ. р-р малеинового ангидрида в C_6H_6 (атмосфера N_2, 60°, 3 часа). Строение **I** вытекает из сравнения УФ-спектров **I** и близких в-в. Приведены кривые УФ-спектров **I** и **II** и ИК-спектров **I**, гидрированного **I** и **III**. Сообщение XVIII см. РЖХим, 1956, 32641. Л. М.

32643. Природные алкины. **Б е р** (Naturalne alkiny. B e e r J a n u s z), Wiadom. chem., 1955, **9**, № 9, 460—481 (польск.)

Рассматриваются выделенные из живых организмов в-ва, имеющие хотя бы одну тройную связь. Автор разделяет все в-ва на 7 групп и рассматривает их по группам, указывая на исторический путь их выделения из живых организмов и установления их строения. В. О.

32644. Стереохимические и синтетические исследования в области сфингозина. Часть XIII. Получение **DL-*трео*-2-ацетамино-1,3-диацетоксиоктадекана.** **Ш а л л а й, Д у т к а** (Stereochemical and synthetic studies in the sphingosine field. Part XIII. Preparation of DL-threo-2-acetamino-1,3-diacetoxyoctadecane. S a l l a y I., D u t k a F.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, **5**, № 3—4, 359—369 (англ.; рез. русс., нем.)

Описан усовершенствованный синтез DL-*эритро* и DL-*трео*-2-ацетамино-1,3-диацетоксиоктадекана (*эритро*-**I** и *трео*-**I**), исходя из пальмитоилацетоуксусного эфира (**II**). Синтез **I** осуществлен следующим образом: при взаимодействии **II** с n-$NO_2C_6H_4N_2Cl$ (**III**) получен 2-(n-нитрофенил)-гидразон этилового эфира 2,3-дикетостеариновой к-ты (**IV**), восстановительное расщепление которого в кислой среде в присутствии Pd / C приводит к хлоргидрату (**V**) этилового эфира DL-2-амино-3-кетостеариновой к-ты (**Va**). При ацетилировании **V** получено N-ацетилпроизводное **Va** (**Vб**), восстановление которого действием $LiBH_4$ приводит к смеси двух рацематов DL-2-ацетаминооктадекандиола-1,3 (**VI**); фракционной кристаллизацией триацетилпроизводного **VI** (**Iа**) выделен *трео*-**I**. 0,6 моля $SOCl_2$ прибавляют по каплям при 75° к расплавленной $C_{15}H_{31}COOH$, нагревают по 2 часа при 75° и 90° и получают $C_{15}H_{31}COCl$ (**VII**), выход 70%, т. кип. 155,2—158° / 0,6 *мм*. 0,356 моля **VII** прибавляют по каплям при $\sim 0°$ к $CH_3COCHNaCOOC_2H_5$ (из 0,407 *г-атома* Na в 400 *мл* эфира и 0,52 моля $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ в 400 *мл* эфира, 2 часа, $\sim 37°$), кипятят 1 час, охлаждают, выливают в 150 *мл* 10%-ной HCl и из эфирного р-ра получают **II**, выход 99%, т. кип. 175° / 0,001 *мм*. К р-ру Na-соли **II** (из 20 ммолей **II** в 12 *мл* абс. спирта и 20 ммолей Na в 15 *мл* спирта) прибавляют при 18° р-р **III** (из 20 ммолей n-$NO_2C_6H_4NH_2$ в 20 *мл* воды, 6 *мл* конц. HCl и р-ра 20 ммолей $NaNO_2$ в 10 *мл* воды), через 0,5 часа экстрагируют эфиром (3 × 30 *мл*) и из экстракта получают **IV**, выход 16,9%, т. пл. 73—74° (из сп.). 2,4 *мл* 20,7%-ного р-ра HCl (газа) в абс. эфире прибавляют к р-ру 2 ммолей **IV** в 25 *мл* абс. спирта, гидрируют над Pd / C (11,1% PdO) и получают **V**, т. пл. 114—116° (из этилацетата). 1,35 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 1,75 *г* CH_3COOAg прибавляют к суспензии 3,77 *г* **V** в 30 *мл* абс. CH_3OH, встряхивают 3 часа в темноте, кипятят 5—10 мин., фильтруют, охлаждают ($\sim 0°$) и получают **Vб**, выход 67%, т. пл. 71—73° (из петр. эф.), 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 105—107° (из сп.). Р-р 10 ммолей **Vб** в 20 *мл* сухого тетрагидрофурана (**VIII**) (свободного от перекисей) прибавляют по каплям за 15 мин. при 20—30° к смеси 10 ммолей LiJ и 10 ммолей $NaBH_4$ в 15 *мл* **VIII**, через ~ 19 час. выливают в 50 *мл* воды, экстрагируют при 30° эфиром (3 × 20 *мл*) и получают из экстракта **VI**, выход 90%, т. пл. 90—107°, **Iа** (1,815 *г* **VI** в 60 *мл* сухого пиридина, 6,3 *мл* $(CH_3CO_2)O$, 20°, 48 час.), выход 91%, т. пл. 50—70°. 2,05 *г* неочищ. **Iа** 2 раза перекристаллизовывают из 10 *мл* петр. эфира и получают *эритро*-**I**, т. пл. 80—82°, выпавший из маточного р-ра продукт перекристаллизовывают из 5 *мл* петр. эфира и получают *трео*-**I**, т. пл. 66—68°. Сообщение XII см. РЖХим, 1955, 31756. В. З.

32645. Исследования в области сфингозина. Часть XIV. Структура сфингогликозидов. Предварительное сообщение. **К и ш ш, Ю р ч и к** (Investigation in the sphingosine field. Part XIV. The structure of sphingoglycosides. Preliminary communication. K i s s J., J u r c s i k I.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, **5**, № 3-4, 477—480 (англ.)

Определен характер присоединения галактозы в сфингогликозидах и предложены структуры для цереброина (**I**) — 1-α-галактопиранозил-2-(α-D_s-окситетракозаноил)-D-*эритро*-2-амино-1,3-диокси-*транс*-октадецен-4, керазина (**II**) — 1-α-галактопиранозил-1,2-тетракозаноил-1-D-*эритро*-2-амино-1,3-диокси-*транс*-октадецен-4 и нервона (**III**) — 1-α-галактопиранозил-1,2-(*цис*-тетракоз-15′-еноил)-D-*эритро*-2-амино-1,3-диокси-*транс*-октадецен-4. При гидролизе **I**, **II** и **III** α_D всех трех в-в изменяется в зависимости от времени гидролиза таким же образом, как при мутаротации α-этилгалактозы. Наличие α-связи доказывается также низкой скоростью меркаптолиза, который протекает лишь за 72 часа и приводит к диэтилмеркапталу D-галактозы. При действии эмульсина не происходит расщепления френозина, **I** и **II**, следовательно в этих в-вах нет β-связей. α-Галактозидаза (РЖХим, 1955, 34556) приводит к расщеплению сфингогликозида за 24 часа при pH 7 и 37°. Н. Ш.

32646. Горчичное масло семян рапса, аллилкарбинилизотиоцианат и синтетические изомеры. **Э т л и н г е р, Х о д ж к и н с** (The mustard oil of rape seed, allylcarbinyl isothiocyanate, and synthetic isomers. E t t l i n g e r M a r t i n G., H o d g k i n s J o e E.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 7, 1831—1836 (англ.)

Семена рапса (*Brassica napus biennis*) содержат 0,2% горчичного масла — аллилкарбинилизотиоцианата (**I**) и 0,7% *l*-5-винил-2-тиоксазолидона; при вымачивании семян и перегонке с паром выделено 0,07% **I**. Чистый **I** синтезирован из аллилкарбиниламина (**II**) (Roberts J. D., Mazur R. H., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 2509). Из *транс*-кротиламина (**III**) получен *транс*-кротилизотиоцианат (**IV**). Неизвестные ранее *цис*-кротиламин (**V**) и *цис*-кротилизотиоцианат (**VI**) синтезированы из 2-бутинола (**VII**) через 2-бутинилхлорид (**VIII**), N-2-бутинилфталимид (**IX**) и N-*цис*-кротилфталимид (**X**). Восстановлением **X** получен N-*н*-бутилфталимид (**XI**). *транс*-кротилфталимид (**XII**) получен из **X** изомеризацией. **I**, т. кип. 78,5° / 26 *мм*, $n_D^{26,5}$ 1,5182, α_D — 0,02° (без р-рителя). Аллилкарбинилтиомочевина (из **II** и водн. NH_4OH), т. пл. 67—67° (из бзл.). N-аллилкарбинил-N′-тиомочевина (из **I** и анилина, 100°), т. пл. 56—57° (из водн. сп.), т. кип.

70° / 0,02 *мм*. Аллилкарбинол (из аллилхлорида, Mg и HCHO-газа в эфире, выход 51%, т. кип. 113,5°, n_D^{27} 1,4188) при действии $SOCl_2$ дал аллилкарбинилхлорид (**XIII**), выход 79%, т. кип. 73—75°, n_D^{27} 1,4195. Из **XIII**, К-фталимида и KJ в диметилформамиде получен N-аллилкарбинилфталимид, выход 72%, т. пл. 51,5—52,5° (из сп.), который расщеплением гидразином превращен в **II**, выход 45%, т. кип. 76—77°, n_D^{26} 1,4184; пикрат, т. пл. 139,5—140,5° (из хлф.-CH_3OH). 5 *г* **II** в 10 *мл* воды + 5 *мл* CS_2 (охладительная смесь) действием 4,75 *г* KOH в 5 *мл* воды превращено в дитиокарбамата, р-р нагрет 15 мин. (95°, 15 мин.), охлажден, обработан 6,85 *мл* $ClCOOC_2H_5$. Через 1 час (~ 20°) карбэтоксиаллилкарбинилдитиокарбамат разложен р-ром 4 *г* KOH в 5 *мл* воды (т-ра не выше 50°), выход **I** 75%, N-*трет*-бутил-N'-фенилтиомочевина, т. пл. 118,5—119,5° (из водн. сп. и бзл.-петр. эф.). При действии конц. HCl на *транс*-кротиловый спирт получено 70% смеси *транс*-кротилхлорида (т. кип. 84—85°, n_D^{30} 1,4288) и α-метилаллилхлорида (т. кип. 63,5—64°, n_D^{26} 1,4104). Синтезированы также: N-α-метилаллилфталимид, т. пл. 86—86,5°; α-метилаллиламин, т. кип. 60—60,5°, n_D^{26} 1,4093; **XII**, выход 77%, т. пл. 78,5—79,5° (из водн. сп.); **III**, выход 55%, т. кип. 83—84°, n_D^{26} 1,4263; N-*транс*-кротил-N'-фенилтиомочевина, т. пл. 109,5—110,5° (из водн. сп.); **IV**, выход **II**, 59%, т. кип. 79,5° / 26 *мм*, n_D^{26} 1,5236; *транс*-кротилтиомочевина, т. пл. 66—66,5° (из хлф.-петр. эф.); **VII**, т. кип. 140—143°; n_D^{27} 1,4492; *п*-нитробензоат, т. пл. 81—81,5° (из 80%-ного сп.); 2-бутинилфенилкарбамат, т. пл. 69—69,5° (из петр. эф.). Из 10 *г* **VII** и 18 *г* $SOCl_2$ + 10 капель пиридина в эфире (кипячение 5 час.), получен **VIII**, выход 81%, т. кип. 102—104°. **IX**, выход 83%, т. пл. 217—218° (из ацетона). Суспензия 20 *г* **IX** в 1,1 *л* этилацетата гидрирована с 1 *г* Pd / Pb и 1 *мл* хинолина; выход **X** 96%, т. пл. 66—66,5° (из 50%-ного сп.). **X** гидрирован с PtO_2 в CH_3OH, получен **XIV**, т. пл. 32—33° (из водн. сп.). При обработке (газ) и сплавлении (2 часа, 150°) **X** переходит в **XII**. Расщепление **X** гидразином привело к **V**, выход 81%, т. кип. 85—87°, n_D^{28} 1,4295, d^{29} 0,793 *г / мл*; пикрат, т. пл. 131,5—132,5° (из 85%-ного сп.), и N-*цис*-кротил-N'-фенилмочевину, т. пл. 112—112,5° (из 40%-ного сп.), N-*цис*-кротил-N'-фенилтиомочевину, т. пл. 85,5—86° (из 70%-ного сп.). **VI**, выход 70%, т. кип. 83° / 30 *мм*, $n_D^{27,6}$ 1,5265. *цис*-кротилтиомочевину, т. пл. 88—89° (из бзл.). При хроматографировании на бумаге (в хлф., насыщ. водой) скорость миграции 0,94 по сравнению с *транс*-изомером. Приведены данные ИК-спектров полученных в-в. А. Л.

32647. Компоненты фракции экстракта хмеля, осаждаемой солями свинца. Адгумулон. Ригби, Бетьюн (Components of the leadprecipitable fraction of *Humulus lupulus*. Adhumulone. Rigby F. L., Bethune J. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 10, 2828—2830 (англ.)

Методом противоточного распределения выделен адгумулон, масло, $C_{21}H_{30}O_5$ (**I**), $[\alpha]_D^{26}$ —187° (в CH_3OH), иодное число 133, присутствие которого наряду с гумулоном (**II**) и когумулоном (**III**) установлено ранее (РЖХим, 1955, 18833). Коэфф. распределения: **I** 0,48, **II** 0,29, **III** 0,15. Содержание **I**+**II**+**III** составляет 85—90% всей фракции, содержание **I**—10—15% суммы трех компонентов. С *о*-фенилендиамином **I** дает комплекс, т. разл. 97,5—98° (из бзл.). УФ-спектр **I** полностью совпадает со спектром **II**. При кипячении в 0,014 н. водно-спирт. р-ре NaOH **I** изомеризуется в изоадгумулон, масло, УФ-спектр которого дает тот же максимум, но несколько меньшую уд. экстинкцию, чем спектры *изо*-**II** и *изо*-**III**. При противоточном распределении продуктов гидролиза **I** (1,5 н. NaOH с 40% CH_3OH) выделена адгумулиновая к-та, $C_{15}H_{22}O_4$, т. пл. 83—83,2° (из петр.эф.). Приведены данные УФ-и ИК-спектров исследованных в-в. Переход **I**, **II** и **III** в их изомеры обусловлен, повидимому, превращением шестичленного кольца с преобладающей енольной формой в пятичленное с преобладающей кетоформой. Р. Т.

32648. Синтез усниновой кислоты. Бартон, Дефлорин, Эдуардс (The synthesis of usnic acid. Barton D. H. R., Deflorin A. M., Edwards O. E.), Chemistry and Industry, 1955, № 33, 1039—1040 (англ.)

Доказано, что димер, образующийся при окислении *п*-крезола (**I**) обладает структурой (**II**), а не структурой, предложенной ранее (Pummerer и др., Ber., 1925, **58**, 1808), что подтверждается следующими превращениями: при гидрировании **II** в этилацетате (**III**) над $Pd/CaCO_3$ получают 7,8-дигидропроизводное **II**, $C_{14}H_{16}O_2$ (**IV**) с т. пл. 81—82°, которое при последующем гидрировании в спирт. р-ре C_2H_5ONa над Pd/C превращается в 4-метил-4-(2-окси-5-метилфенил)-циклогексанон-1 (**V**), т. пл. 175—176°. При восстановлении последнего по Кижнеру-Вольфу и окислении $KMnO_4$ получают 1-метилциклогексанкарбоновую-1 к-ту. Процесс димеризации **I** близок к биогенезу алкалоидов морфия. Подобный процесс димеризации метилфлорацетофенона (**VI**) (Curd, Robertson, J. Chem. Soc., 1933, 437) приводит к простому синтезу усниновой к-ты (**VII**). К р-ру 2,36 *г* **VI** в 150 *мл* воды и 6 *г* Na_2CO_3 добавляют 6,5 *г* $K_3Fe(CN)_6$ в 100 *мл* воды при 0—5° за 2 часа в атмосфере N_2. После 30 мин. перемешивания получают димер (**VIII**), выход 15%, т. пл. 192° (разл.; из бзл.); после хроматографирования на силикагеле и вымывания эфиром-C_6H_6 (5 : 95). 200 *мг* **VIII** обрабатывают 30 мин. при 40° 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$, содержащего 0,5% H_2SO_4 (объем), получают диацетат **VII**, выход 60 *мг*, т. пл. 205—207°. Диацетат **VII** гидролизуют конц. H_2SO_4 5 мин. при 0°, получают **VII**, т. пл. 195—196°. Обрабатывают 364 *мг* **VIII** тремя порциями конц. H_2SO_4 по 3 *мл* за 5 мин. при 0°, получают **VII**, выход 8 *мг*. Образование других дибензофурановых в-в лишайников может рассматриваться по аналогичной биогенетич. схеме. Н. Ш.

32649. Химия растительных таннинов. Торнер-Очоа, Ягуэ-Хиль (La química de los taninos vegetales. Torner Ochoa Antonio, Yagüe Gil Angel), Ion, 1955, **15**, № 162, 14—25 (исп.)

Обзор. Библ. 85 назв. В. Ш.

32650. Аналоги сантонина. III. Дегидробромирование 2-бром- и 2,6-дибром-2,4,4-триметилциклогексанона-1. Янагита, Инаяма (Analogs of santonin. III. Dehydrobromination of 2-bromo-and 2,6-dibromo-2,4,4-trimethylcyclohexan-1-one. Yanagita Masaiti, Inayama Seiichi) J. Organ. Chem., 1954, **19**, № 11, 1724—1733 (англ.)

Исследовано бромирование 2,4,4-триметилциклогексанона-1 (**I**) и дегидробромирование полученного 2,6-дибромо-2,4,4-триметилциклогексанона-1 (**II**). Синтез **I** проведен двумя способами: а) гидрируют 4-дихлорметил-2,4-диметилциклогексадиен-2,5-он-1 (**III**)

и получают 4-дихлорметил-2,4-диметилциклогексанон-1 (**IV**), в виде двух изомеров кристаллич. и маслообразного. Оба изомера дают один и тот же 2,4-динитрофенилгидразон. Маслообразный изомер, в котором предполагается *транс*-расположение CH_3-группы в положении 2 и $CHCl_2$-группы, после месячного стояния полностью превращается в кристаллич. изомер. При восстановлении **IV** Na в эфире получается 2, 4, 4-триметилциклогексанол-1 (**V**) в виде одного изомера, для которого предполагается *транс*-конфигурация. При окислении **V** получают **I**; б) более удобный путь синтеза **I** состоит в конденсации винилэтилкетона с изомасляным альдегидом и гидрировании полученного 2, 4, 4-триметилциклогексен-2-она-1 (**VI**). В результате р-ции **II** с CH_3COONa и лед. CH_3COOH образуются 4, 4, 6-триметилциклогександион-1,2 (**VII**) и 6-бром-2, 4, 4-триметилциклогексен-5-он-1 (**VIII**). Для **VII** предлагается енольная форма (**VIIa**). УФ-спектр **VIII** подобен спектру 6-бром-4,4-диметилциклогексен-5-она-1 (**IX**) (Yanagita, Tahara, Oki, J. Pharmac Soc. Japan, 1951, **71**, 1060). При гидролизе разб. H_2SO_4 **VIII** дает **VII**. При обработке **II** хинолином и γ-коллидином при 100° получается **VIII** и образуется в незначительном кол-ве 2,4,4-триметилциклогексадиен-2,5-он-1 (**X**), при 170° получается главным образом **X** и только следы **VIII**. Нагревание **II** приводит к образованию **VI** и **VIII**. **X** легко гидрируется до **I**. Структура **X** подтверждается УФ-спектром. **X** перегруппировывается в 2,4,5-триметилфенол труднее чем 4,4-диметилциклогексадиен-2,5-он-1 (Yanagita и др., см. ссылку выше). При обработке γ-коллидином и хинолином при 170° **VIII** превращается в **X**; очевидно, **VIII** является промежуточным продуктом при дегидробромировании **II**. В результате бромирования **I** N-бромсукцинимидом или 1 молем Br_2 получается 2-бром-2, 4, 4-триметилциклогексанон-1 (**XI**), более устойчивый чем **II**. При обработке CH_3COONa, γ-коллидином и 2,4-динитрофенилгидразином (**XII**) **XI** дает **VI**. Найдено, что дегидробромирование монобромо-2-метилциклогексанона-1 (см. Rinné, Deutsh, Bowman, Joffe, J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 5759) приводит к образованию лишь Δ^{-2}-кетона. Тем самым подтверждается миграция двойной связи при дебромировании **VIII** в **VI**. Предполагается, что образование **VIII** из **II** проходит через промежуточное соединение (**XIII**) с циклопропановым циклом, которое находится при низкой т-ре в прототропном равновесии с **VIII**, а при повышенной т-ре превращается в **X**. **III** получен из 2,4-диметилфенола (von Auwers и др., Ber., 1903, **35**, 4207; Liebigs Ann. Chem., 1907, **352**, 289; 1921, 425, 246), выход 26%, т. пл. 54—56°; семикарбазон, т. пл. 190—193°. При гидрировании **III** в CH_3OH над Pd/C получен **IV**, выход 97%, т. кип. 118—119°/6 *мм*, т. пл. 50—51,5° (из петр. эф.); семикарбазон, т. пл. 158—160° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 161—163° (из сп.). К смеси 30 *г* **IV** и 20 *г* Na-проволоки в эфире при 0° за 50 час. прибавляют 250 *мл* воды, получают **V**, (в оригинале указано *цис*), выход 91%, т. кип. 71—75°/8 *мм*; *n*-нитробензоат, т. пл. 61—63° (из сп.), выход почти колич. При окислении **V** $Na_2Cr_2O_7$ и разб. H_2SO_4 получают **I**, выход 80—90°, т. кип. 87—89°/30 *мм*; семикарбазон, т. пл. 165—166° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 148—149° (из сп.). Бромируют 2 *г* **I** 5 *г* Br_2, как описано ранее (Yanagita и др. см. выше) в присутствии HBr, получают **II**, выход колич., неустойчив уже при ~ 20°. Смесь 4,3 *г* **II**, 9*г* безводн. CH_3COONa и 25 *мл* лед. CH_3COOH нагревают при 100° 3 часа, получают **VIII**, выход 26%, т. пл. 75—77° (из петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 159—161° (из сп.), и **VII**, выход 7,3%, т. пл. 91° (из петр. эф.); глиоксим, выход 40%, т. пл. 171—173,5° (из разб. сп.). При гидрировании **VIII** в CH_3OH над Pd/C получают **I**. При озонировании 0,25 *г* **VIII** в 20 *мл* $CHCl_3$ не было обнаружено CH_3COOH (хроматографированием на бумаге). Смесь 0,4 *г* **VIII** и 20 *мл* 10%-ной H_2SO_4 нагревают 33 часа, сублимирующийся **VII** постепенно отделяют. Общий выход **VII** 88%. Р-р 0,35 *г* **VIII** в 20 *мл* абс. спирта кипятят 6 час. с 3,5 *г* Zn-пыли, получают **VI**, выход 52,5%, т. кип. 73—75°/13 *мм*, 52—53°/4 *мм*, $\lambda_{макс}$ 235 *м*μ (в сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 164—165° (из сп.). При подобной р-ции с Zn-пылью **IX** возвращается неизмененным. Смесь 4,3 *г* **II** и 10 *мл* γ-коллидина нагревают при 100° 30 мин., получают **VIII**, выход 32,3%, и **X**, выход ~ 5%, т. кип. 80—83°/10 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 179—181° (из сп.). Р-цию **II** с хинолином проводят в тех же условиях, получают **VIII**, выход 47,4%, и **X**, выход ~ 3,7%. 0,7 *г* **II** нагревают при 100° 3 часа, получают **VIII**, выход 25%, и **VI**, выход 10%. Смесь 4,3 *г* **II** и 10 *мл* γ-коллидина помещают в баню, нагретую до 120°, за 10 мин. т-ру поднимают до 170° и выдерживают при этой т-ре 30 мин. Получают **X**, выход 0,6 *г*, **VIII**, выход 5 *мг*, и **VII**, выход 5 *мг*. При применении хинолина получен **X** с выходом 33,5%. При гидрировании **X** с Pd/C в CH_3OH получен **I**. К 0,4 *г* **X** и 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ добавлено 0,45 *г* конц. H_2SO_4 и 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$, смесь оставлена на 40 час. при ~ 20°, нагрета с 50 *мл* воды и экстрагирована эфиром. После отгонки эфира остаток кипятился (10 час.) с 12 *мл* 35%-ной HCl в 16 *мл* спирта, получен 2, 4, 5-триметилфенол, выход 23%, т. пл. 66—69°. Сантонин в тех же условиях дает α-десмотропосантонин, выход 54%, т. пл. 153—155°. При обработке 0,25 *г* **VIII** 1 *мл* γ-коллидина, в условиях аналогичных получению **X** из **II**, получен **X** с выходом 25%. С хинолином выход **X** 35%. Бромируют 2 *г* **I** 2,3 *г* Br_2, получают **XI**, выход 55%, т. кип. 63—67°/5 *мм*, 57—61°/3 *мм*, и следы **VIII**. Кипятят 1 *г* **I** с 1,3 *г* γ-бромсукцинимида и 0,1 *г* перекиси бензоила в 20 *мл* CCl_4 10 мин., получают **XI**, выход 64,5%, и следы **VIII**. Нагревают 1 *г* **XI** и 1,7 *мл* γ-коллидина при 100° 30 мин., получают **VI**, выход 70%. Если проводят р-цию при 170°, то выход **VI** 77%. Обработка **XI** CH_3COONa в тех же условиях, что и **II** приводит к образованию **VI** с выходом 68%. К 33 *мг* **XI** добавляют реагент Брэди, содержащий 30 *мг* **XII** и оставляют при ~ 20° на 12 час., получают 2,4-динитрофенилгидразон **VI**. К CH_3OK (из 0,4 *мг* K и 2 *мл* абс. CH_3OH) при т-ре ниже 50° добавляют смесь 10,8 *г* винилэтилкетона и 9,3 *г* изомасляного альдегида, получают **VI**, выход 56,5%; семикарбазон, т. пл. 156—158°. 2-метилциклогексан-1-он бромируют и дегидробромируют пиридином (Rinnè и др., см. выше), получают бромкетон, выход 27%, т. кип. 65—69/10 *мм*; 2-метилциклогексен-2-он-1, выход 19%, т. кип. 110—115°/125 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 204—206°; семикарбазон, т. пл. 205—208°. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 431. Н. И.

32651. Сантонин и родственные соединения. IV. Тетрагидросантонины. Янагита, Тахара (Santonin and related compounds. IV. Tetrahydrosantonins. Yanagita Masaiti, Tahara Akira), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 7, 959—970 (англ.)

При гидрировании *l*-сантонина (**I**) образуется смесь изомерных тетрагидросантонинов (**II**), преимущественно известный ранее α-**II**, а также β-**II** и γ-**II**. Описанный ранее (Wienhaus, Oettingen, Liebigs Ann. Chem., 1913, **397**, 219) «β-**II**» является смесью. Действием на α-**II** и γ-**II** 1 моля Br_2 получены соответственно α- и γ-2-бромтетрагидросантонины (**III**), легко дебромируемые с образованием α- и γ-4,10-дигидросантонинов (**IV**).

С 2 молями Br_2 α-II образует α-2,4-дибромтетрагидросантонин (V), а γ-II — γ-2,2-дибромтетрагидросантонин (VI), легко изомеризующийся в γ-2,4-дибромтетрагидросантонин (VII). Дебромированием VI получен γ-2-бром-4,10-дигидросантонин (VIII). Пространственное расположение (по отношению к CH_3—при $C_{(9)}$) Н — при $C_{(4)}$, CH_3 — при $C_{(4)}$ и Н — при $C_{(10)}$ соответственно: в α-II *транс-цис-цис*, в β-II *цис-транс-цис*, в γ-II *цис-транс-транс*. I гидрируется с Pd / C в ацетоне (2 моля H_2), разделение изомеров — кристаллизацией из спирта, выход α-II 11—37%, т. пл. 153—154°, $[\alpha]^{27}_D + 23{,}4°$ (в сп.); семикарбазон, т. пл. 231—232° (из сп.); β-II, выходы низкие, т. пл. 143—144°, $[\alpha]^{28}_D + 64{,}5°$ (в сп.); семикарбазон, т. пл. 254—256° (разл.; из сп. + хлф.). 5—15%-ная HCl (к-та) в водно-спирт. р-ре (кипячение 0,5—1 час) превращает β-II (но не γ-II) в α-II (при такой обработке смеси II общий выход α-II 53%). В маточном р-ре — γ-II, выход 16%, т. пл. 96—97° (из водн. сп.), $[\alpha]^{20}_D + 7{,}28°$ (в сп.); семикарбазон, т. пл. 240—242° (разл.; из сп.). При гидрировании I с Pd / $CaCO_3$ в ацетоне + хинолин до поглощения лишь 1 моля H_2 выделен только α-II. Бромирование α-II в $CHCl_3$ (0°), выход α-III 88%, т. пл. 145—147° (разл.; из сп.), $[\alpha]^{20}_D + 8{,}18°$. Из 0,65 *г* α-II, 0,4 *г* 2,4-динитрофенилгидразина и 0,8 *мл* конц. H_2SO_4 в CH_3OH сразу образуется 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) α-2-метокси-II, выход 84%, т. пл. 217—218° (из CH_3OH), который с 2 *мл* пировиноградной к-ты в 45 *мл* 50%-ной CH_3COOH (100°, 1 час) дал свободный α-2-метокси-II, выход 56%, т. пл. 135—136° (из водн. сп.), $[\alpha]^{28}_D + 74{,}5°$ (в сп.). α-2-этокси-II, т. пл. 260—162° (из сп.), $[\alpha]^{28}_D + 70{,}4°$ (в сп.), получен аналогично, через его ДНФГ; выход 84%, т. пл. 225—226° (из сп.). α-III при кипячении (15 мин.) в γ-коллидине (КЛ) дает α-IV, выход 18%, т. пл. 139—140° (из водн. сп.), $[\alpha]^{28}_D + 1{,}74°$ (в сп.); ДНФГ, т. пл. 250—251° (из сп.). При гидрировании α-IV с Pd / C образуется α-II. Аналогично, из γ-II получены: γ-III, выход 76%, т. пл. 147—149° (из сп.), $[\alpha]^{20}_D - 7{,}55°$ (в хлф.); γ-2-метокси-II, выход 51%, т. пл. 160—162° (из водн. сп.), $[\alpha]^{14}_D - 65{,}8°$ (в сп.), через его ДНФГ (выход 72% при нагревании, т. пл. 196—197° (из сп.); γ-2-этокси-II, выход 47%, т. пл. 160—162° (из водн. сп.), $[\alpha]^{14}_D$—50,9°, через его ДНФГ (выход 70%, т. пл. 216—218° (из сп.)); γ-IV, выход 36%, т. пл. 151—153° (из водн. сп.), $[\alpha]^{23}_D - 27{,}1°$ (в сп.); ДНФГ, т. пл. 230—231° (из сп.). γ-IV переходит в γ-II при гидрировании. V, выход 85%, т. пл. 105—110° (разл.; из сп.), $[\alpha]^{20}_D + 64{,}4°$ (в хлф.), легко превращается в α-III, при кипячении с КЛ образует I, α-IV и немного нового изомера сантонина (IX), т. пл. 250—252° (из сп.), не идентичного с *d*-десмотропосантонином (депрессия т-ры плавления смеси). VI, выход 73%, т. пл. 118—122° (из сп.), $[\alpha]^{23}_D - 34{,}5°$ (в хлф.), нестоек. При кипячении 600 *мг* VI с КЛ (50 мин.) получено 130 *мг* VIII, т. пл. 236—238° (возг., из сп.), $[\alpha]^{23}_D - 34{,}54°$ (в хлф.). VIII с Zn-пылью (кипячение в сп., 6 час.) образует γ-IV, выход 96%. Если при получении VI смесь после бромирования оставить на 12 час. (0°), вместо VI образуется VII, выход 36%, т. пл. 115—117° (из сп.), $[\alpha]^{20}_D$—112,5° (в хлф.), более устойчив, чем V и VI, с КЛ образует I, выход 37%. УФ-спектры (в хлф.) $\lambda_{макс}$ (*мμ*) для I, α-II, β-II, γ-II, α-IV, γ-IV, V, VI, VIII соответственно 240, 286, 291,5, 286, 227, 226, 244,5, 247, 252 (lg ε соответственно 4,02; 1,16; 1,24; 1,25; 3,95; 3,87; 2,95; 2,97; 3,81) для VII — 250, 252 *мμ* (3,03; 3,03); для IX — 232, 281,5 *мμ* (4,08; 3,81). В. Н.

32652. Строение ψ-сантониновой кислоты. Кокер (The structure of ψ-santonic acid. Cocker Wesley), Chemistry and Industry, 1955, № 33, 1040—1041 (англ.)

В противоположность ранее высказанным предположениям (см. J. Chem. Soc., 1949, 1170) доказано, что ψ-сантониновая к-та имеет строение 1,2,3,7,8, 9-гексагидро-4,9-диметил-6-(1′-метил-1′-карбоксиметил)-7-окси-1-оксонафталина (I). I получают из ψ-сантонина (II) при действии 1 н. HCl (несколько часов) либо конц. HCl (несколько минут). Структура I подтверждена: ИК-спектром поглощения (I спрессовано с KBr), указывающим на наличие НО—, С=О, СООН и С=С—С=-группировок; УФ-спектром, обнаруживающим сопряженные двойные связи, а также легкость окисления I при встряхивании или кипячении с MnO_2 в $CHCl_3$, приводящим к 1, 2, 3, 7, 8, 9-гексагидро-4-9-диметил-6-(1′-метил-1′- карбоксиметил)-1, 7-диоксонафталину (III), т. пл. 171—172°, $[\alpha]^{20}_D$+305,1° (*с* 0,608; хлф.), что подтверждает наличие аллильной НО-группы в I. ИК-спектр III в $CHCl_3$ или спрессованного с KBr обнаруживают С=О, СООН, С=С—С=С—С=О-группировки. При восстановлении I образуется 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-октагидро-4,9-диметил-6-(1′-метил-1′-карбоксиметил)-7-окси-1-оксонафталин, т. пл. 197—198°. Нагревание I до 200° (10 мин.) приводит к лактону IV, т. пл. 191—192°, $[\alpha]^{19}_D$+110° (*с* 1,1; хлф.); ИК-спектр указывает на С=С—С=С—С=О и бутанолидную системы. А. Х.

32653. К изучению катехинов и катехиновых дубильных веществ. Фрейденберг, Вейнгес (Zur Kenntnis der Catechine und Catechingerbstoffe. Freudenberg Karl, Weinges Klaus), Liebigs Ann. Chem., 1954, **590**, № 2, 140—154 (нем.)

Приведен обзор работ (преимущественно первого из авторов) и новые данные по получению флавенов и флаванов из флавилиевых солей. Из хлорида флавилия и $LiAlH_4$ (2 часа, в отсутствие воздуха) получен флавен-3, выход 14% (считая на исходный 2-оксихалкон), т. пл. 53° (из водн. CH_3OH), на воздухе быстро окисляется, при гидрировании с Pd/$BaSO_4$ в CH_3COOH образует флаван, выход 19%. Ацетат *о*-оксибензилацетофенона, т. пл. 62° (из CH_3OH). *n*-Оксиацетофенон (I) получен насыщением BF_3 р-ра 1 моля фенола в 2 молях CH_3COOH (0°, 1,5 часа, затем 70°, 2 часа), выход 90—95%, с $C_6H_5CH_2Cl$ в ацетоне + K_2CO_3 (кипячение, 5 час.) дает *n*-бензилоксиацетофенон, выход 83%, т. пл. 93°. При насыщении HCl (газом) р-ра 5 *г* салицилового альдегида и 5,6 *г* I в 30 *мл* безводн. НСООН (0°) образуется хлорид 4′-оксифлавилия (II), выход 74%, кристаллизуется из разб. HCl (к-та), чернеет при 135°. После гидрирования II с PtO_2 в CH_3OH и ацетилирования продукта р-ции выделен ацетат 4′-оксифлавана, выход 73%, т. пл. 111° (из CH_3OH); при кипячении с CH_3COOK в абс. спирте (7 час., атмосфера N_2) дает 4′-оксифлаван, выход 64%, т. пл. 99° (из воды, после удаления кристаллизационной воды над P_2O_5 в вакууме). Аналогично II, из резорцилового

альдегида и ацетофенона получен хлорид 7-оксифлавилия (III), выход 84%, чернеет при 152—153°, не плавится до 300°, при гидрировании с PtO_2 в CH_3OH образует полимер 7-оксифлавана, кристаллич. производные которого получить не удалось. При уменьшении кол-ва PtO_2, из III после гидрирования, ацетилирования и омыления получено масло, повидимому, α-окси-α-фенил-γ-(2,4-диоксифенил-пропан (IV), перегоняется в высоком вакууме при 160—170°. Из β-резорцилового альдегида и I тем же путем получены: хлорид 7,4'-диоксифлавилия (V), $C_{15}H_{11}O_3C \cdot H_2O$, выход не указан; 7,4'-диацетоксифлаван, выход 52%, т. пл. 137° (из сп.); 7,4'-диоксифлаван, выход 43%, т. пл. 193—195° (из воды). Аналогично V синтезирован моринидин. Из II и $(CH_3CO)_2O$ в пиридине (35°, 12 час.) образуется 2,4'-диацетоксихалкон (VI), выход 74%, т. пл. 94—95° (из CH_3OH), при повышении т-ры ацетилирования образуется димер или тример. Гидрированием VI с $Pd/BaSO_4$ в CH_3COOH получен 2,4'-диацетоксигидрохалкон, выход 45%, т. пл. 51° (из водн. сп.). Аналогично VI, из III получен 2,4-диацетоксихалкон (VII), выход 81%, т. пл. 98° (из водн. CH_3OH), действием $CH_3COCl + HCl$ переводится обратно в III. Образующееся из хлорида 3-метилфлавилия (VIII) псевдооснование (IX) (Karrer и др., Helv. chim. acta, 1943, **26**, 2116) в горячем CH_3OH дает 2,3-диметоксифлавен-3 (X), выход колич., т. пл. 116°; из IX в спирте образуется 2-этокси-3-метоксифлавен-3, т. пл. 124°. При действии на VIII или IX смеси (5 : 4) уксусного ангидрида и пиридина (50°, 3 часа) получен 2-ацетокси-3-метоксифлавен (XI), выход колич., т. пл. 78° (из CH_3OH), с $CH_3COOH + HCl$ снова образует VIII. При гидрировании XI с $Pd/BaSO_4$ в CH_3COOH (2 часа 2 моля водорода) образуется α-ацетокси-α-фенил-β-метокси-γ-(2-оксифенил-пропан, выход 26%, т. пл. 102° (из водн. сп.); ацетат, т. пл. 91° (из водн. сп.). При хроматографировании на бумаге (бутанол-CH_3COOH-вода, 4 : 1 : 5), *Rf*: II — 0,91; III—0,90; IV—0,91; V — 0,85; апигенидин 0,82; пеларгонидин 0,80; цианидин 0,68; дельфинидин 0,37. Приведены кривые УФ-спектров VI, VII, X и XI. В. Н.

32654. Синтез триметилового эфира фустина и тетраметилового эфира дигидроробинетина. Шах, Джоши, Кулкарни (Synthesis of fustin trimethyl ether and dihydrorobinetin tetramethyl ether. Shah V. R., Joshi C. G., Kulkarni A. B.), Chemistry and Industry, 1955, № 34, 1062 (англ.)

Получены (±)-7,3', 4'-триметоксидигидрофлавонол— триметиловый эфир фустина (I) и (±)-7,3', 4',5'-тетраметоксидигидрофлавонол — тетраметиловый эфир дигидроробинетина (II). Ацетилирование 2'-окси-3,4, 4'-триметоксихалкона (из пеонола и вератрового альдегида) приводит к 2-ацетокси-3, 4, 4'-триметоксихалкону, т. пл. 88°; кипячением его дибромида в ацетоне + + Na_2CO_3 (Limaye, Rasayanam, 1950, **2**, 1) получен I, т. пл. 138—140°; ацетат, т. пл. 145°. В тех же условиях 2'-окси-3, 4, 5, 4'-тетраметоксихалкон, т. пл. 134° (из пеонола и триметилового эфира альдегида галловой к-ты) превращен в 2'-ацетоксипроизводное, т. пл. 128°, затем в II, т. пл. 167—168°. I и II дают красное окрашивание с Zn-пылью + HCl и не дают окрашивания с $FeCl_3$. Р. Т.

32655. Стереоспецифический синтез кантаридина. Сторк, Тамален, Фридман, Бургсталер (A stereospecific synthesis of cantharidin. Stork Gilbert, Tamelen Eugene E. van, Friedman Leonard J., Burgstahler Albert W.), J. Amer. Soc., 1953, **75**, № 2, 384—392 (англ.)

Описан полный стереоспецифич. синтез кантаридина (I) из продукта присоединения бутадиена (II) к диметиловому эфиру 3,6-окиси-3, 4, 5, 6-тетрагидрофталевой к-ты (III), подтвердивший *цис*-положение окисного мостика и CO-групп ангидрида в молекуле I. Этот продукт присоединения (IV) при действии $LiAlH_4$ дал гликоль (V), который превращен в димезилат (VI), а затем в *бис*-метилтиоэтилпроизводное (VII). Полученный из VII окислением OsO_4 гликоль (VIII) обессеривался скелетным Ni с образованием *экзо*-5,8-окиси 9,10-*цис*-диметил-*цис*-2,3-диоксидекалина (IX). Попытка получения циклич. сульфида (X) при действии Na_2S на VI привела к трудно разделимой смеси X с соответствующей циклич. окисью (XI). Гликоль IX расщепляется HJO_4, образуя диальдегид (XII), который циклизовался в замещ. циклопентенальдегид (XIII). Присоединением фениллития к XIII была получена экзо-4,7-окись 8,9*цис*-диметил 4,5,6, 7, 8,9-гексагидроинденил-1-фенилкарбинола (XIV); она изомеризована и стеариновый эфир ее изомера (XV) при пиролизе дал диен (XVI). При озонолизе XVI с последующим

IV–VII, X, XI, XXI–XXIV, XXVIII VIII, IX, XXVII XIII, XIV XV, XXV

IV R=H, R'= $COOCH_3$; V R = H, R'= CH_2OH; VI R = H, R' = $CH_2OSO_2CH_3$; VII R = H, R' = $CH_2SC_2H_5$; VIII R = $CH_2SC_2H_5$; IX R = CH_3; X R = H, R'+R' = $-CH_2SCH_2-$; XI R = H, R' + R' = $-CH_2OCH_2-$; XIII R = CHO; XIV R = $CHOHC_6H_5$; XV R = $COC_{17}H_{35}$; XXI R = CH_3, R' = $COOCH_3$; XXII R = C_6H_5, R' = $COOCH_3$; XXIII R = CH_3, R' = CH_2OH; XXIV R = C_6H_5, R' = CH_2OH; XXV R = H; XXVII R + R = $-CH_2OCH_2-$; XXVIII R = C_6H_5, R' + R' = $-CH_2SCH_2-$

разложением озонида H_2O_2 получен I, идентичность которого с природным I установлена сравнением ИК-спектров (приведены кривые) и диффракции рентгеновых лучей. Исследованы также возможности упрощения синтеза I, исходя из продуктов присоединения 2,3-дифенилбутадиена (XVII) и диметилбутадиена (XVIII) к III, не давшие положительных результатов. Диметиловый эфир ацетилендикарбоновой к-ты (XIX) получен кипячением (20 час.) смеси 15 *мл* H_2SO_4, 5 *мл* 30%-ного олеума, 80 *мл* абс. CH_3OH, 200 *мл* $C_2H_4Cl_2$ и 49 *г* моно-К-соли ацетилендикарбоновой к-ты, выход 66,5%, действует на глаза и кожу. 44 *г* XIX и 26 *г* фурана в 50 *мл* C_6H_6 кипятили (14 час.), выход диметилового эфира 3,6-окиси 3,6-дигидрофталевой к-ты (XX) 77%, т. кип. 130—133°/2 *мм*, быстро разлагается при стоянии. Гидрированием р-ра 50 *г* XX в 200 *мл* ацетона с 0,3 *г* 10%-ного Pd/C до поглощения 1 моля H_2 (20 мин.) получен III, выход 78%, т. пл. 51—51,5° (из петр. эф.). При гидрировании в ацетоне бензольного р-ра XX (без его выделения) выход III 51%. 39,1 *г* III и 0,2 *г* гидрохинона прибавлены к р-ру 60 *г* II в 80 *мл* абс. спирта (охлаждение, твердая CO_2-ацетон), смесь нагрета в автоклаве (24 часа, 100°), выход IV 92%, т. пл. 78,5—79° (из сп.+ петр. эф.). Аналогично, из III и XVIII (кипячение, 55 час.) получен аддукт (XXI), выход 94%, т. пл. 95—95,5° (из сп.+ петр. эф.), а из III и XVII в C_6H_6 (24 часа, 100°) — аддукт (XXII), выход 63%, т. пл. 132,5—133° (из сп.+ лигр., затем из сп.), со скелетным Ni в CH_3OH с активным катализатором (30 мин.) дает дигидросоединение, т. пл. 138—138,5° (из лигр.). 40 *г* IV восстановлено 15 *г* $LiAlH_4$ в эфирном р-ре, выход V 80—85%, т. пл. 154—154,5° (из абс. сп.-бал.). Соотв. из XXI и XXII получены аналоги V: диметиловый (XXIII), выход 64%, т. пл. 188—190° (из CH_3OH), и дифениловый (XXIV), выход 95% (восстановление в тетрагидрофу-

ране), т. пл. 229—230° (из пиридина + сп.). К р-ру 19,7 *г* **V** в смеси 75 *мл* пиридина и 75 *мл* C_6H_6 добавлен при охлаждении р-р 35 *г* метансульфохлорида в 30 *мл* пиридина; через 6 час. (5°) смесь вылита в воду со льдом, **VI** экстрагирован $CHCl_3$, выход 90%, т. пл. 154—154,5° (из сп.). Соотв. получены: димезилат **XXIII**, выход 73%, т., пл. 168° (разл.; из сп.), и димезилат **XXIV**, выход колич., т. пл. 187—189° (из пиридина-сп.). Получение **VII**: к р-ру 30 *г* K в 600 *мл трет*-бутанола добавлено 55 *г* C_2H_5SH, затем 30,3 *г* **VI** в 150 *мл* C_6H_6 (нагревание 3 дня), при перегонке выделен **VII**, выход 47%, т. кип. 160—165°/0,3 *мм*, т. пл. 45—45,5° (из петр. эф.); одновременно образуется **XI**, выход 46,5%, т. кип. 108—112°/0,5 *мм*, т. пл. 45—46° (из петр. эф.). **XI** получен также действием $LiAlH_4$ на **VI** (выход 83%), при гидрировании с Ni дает дигидропроизводное, т. пл. 80—82°. Из смеси 10,5 *г* **VII** и 9 *г* OsO_4 в 250 *мл* эфира с 2,5 *мл* пиридина (3 дня, 20°, в темноте) после разложения выпавшего осмиевого эфира водно-спирт. р-ром Na_2SO_3 получен дитиоэтилгликоль **VIII** (густое масло). 10 *г* **VIII** кипятили 1 час с 200 *мл* спирта и 120 *г* скелетного Ni (W-6) в токе N_2, выход **IX** 68%, т. кип. 170—175°/0,3 *мм* (т-ра бани), т. пл. 107—109° (из бзл.-циклогексана, 1 : 1). Из 4,5 *г* **IX** в 60 *мл* диоксана и р-ра 4,9 *г* $HJO_4 \cdot 2H_2O$ в ~15 *мл* воды (8 час., ~20°) образуется диальдегид **XII**; он извлечен $CHCl_3$, растворен в 100 *мл* C_6H_6 с 2 *мл* 20%-ного р-ра ацетата пиперидина в C_6H_6 и нагрет (1 час, 60—70°, в токе N_2), перегонкой выделен **XIII**, выход 75%, т. пл. 75—77°, т. кип. 110—113°/0,2 *мм* (т-ра бани) с возгонкой; фенилгидразон **XIII**, т. пл. 190—192° (из сп.). **XIV** получена взаимодействием 0,04 моля C_6H_5Li с 2,7 *г* **XIII** в эфире при 0°, выход 72,5%, т. пл. 104,5—105,5° (из бзл.-петр. эф.); в маточных р-рах содержится некристаллизующийся изомер **XIV**. При анионотропной перегруппировке в водн. диоксане (Braude, J. Chem. Soc., 1947, 1087; 1951, 1755) оба изомера **XIV** переходят в *экзо*-4,7-окись 2-оксибензилиден-8,9-*цис*-диметил-4, 6, 7, 8, 9-гексагидроиндана (**XXV**), т. пл. 149—153° (из бзл.-петр. эф.), в маточных р-рах — жидкий изомер **XXV**. Все фракции **XXV** действием $C_{17}H_{35}COCl$ в пиридине + + C_6H_6 (~20°, 12 час.) переводились в **XV**, который нагрет (т-ра бани 275—340°/25—35 *мм*), и отгон после удаления стеариновой к-ты и хроматографирования на Al_2O_3 (с вымыванием петр. эф.-C_6H_6 3 : 1) дал **XVI**, выход 52—63,5%, т. кип. 148—150°/0,5 *мм*, n_D^{25} 1,5932. Р-р 1,6 *г* **XVI** в 25 *мл* этилацетата озонирован (~1,25 часа, 7—10 ммоля O_3 в 1 час, —40— —50°), после упаривания в вакууме (30—40°) остаток кипятили 3 часа с 15 *мл* CH_3COOH и 15 *мл* 20%-ной H_2O_2, выход **I** 23%. **XI** бромированием N-бромсукцинимидом с перекисью бензоила в CCl_4 и дебромированием 2, 4, 6-коллидином превращена в диен (**XXVI**), выход 23%, т. пл. 107—108° (из петр. эф.). Окислением **XI** ($HCOOH$-H_2O_2) с последующим гидролизом KOH в CH_3OH получен *транс*-гликоль, т. пл. 147—149° (из бзл.-хлф.). Окислением **XI** O_3^(?)O_4 получен *цис*-гликоль (**XXVII**), выход 54%, т. пл. 169—171° (из хлф.). Пиролиз его дистеарата дал **XXVI**. Расщепление 0,3 *г* свободного *цис*-гликоля 0,7 *г* $Pb(CH_3COO)_4$ в $CHCl_3$ в присутствии 0,25 *г* K_2CO_3 дало соответствующий диальдегид, циклизованный (50 час., 100°, водн. р-р) в замещ. циклопентальдегид (аналог **XIII**); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 265° (разл.). Из димезилата **XXIII** и Na_2S получен циклич. сульфид, т. пл. 71—72,5° (из нитрометана), загрязненный соответствующей окисью, а из димезилата **XXIV** и Na_2S — сульфид (**XXVIII**), выход 45%, т. пл. 155—156° (из сп.). Озонирование **XXVIII** дает сульфон, выход 12%, т. пл. 232—233° (испр.; из сп.). Приведены данные УФ-спектров **XIII**, **XIV**, **XVI**, **XXV**, **XXVI** и ИК-спектров **XII**, **XVI** и сульфона **XXVIII**. Г. К.

32656. О *цис-транс*-изомерии β-(4(5)-имидазол-акриловой кислоты (урокановой кислоты) и о мурексине. Пазини, Верчеллоне (Sull'isomeria *cis-trans* dell'acido β-(4(5)-imidazol)-acrilico (acido-urocanico) e sulla murexina. Pasini Claudio, Vercellone Alberto), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 4, 349—363 (итал.)

Сравнением р*K* *a*-урокановой к-ты (**I**), *b*-урокановой к-ты (**II**), этилового эфира **I** (**III**), мурексина (**IV**), имидазолпропионовой к-ты (**V**), малеиновой к-ты, фумаровой к-ты, ее моноэтилового эфира и янтарной к-ты подтверждена гипотеза Эдельбахера (Edelbacher S., Heitz Fr., Z. Physiol. Chemie, 1943, **279**, 63), что **I** представляет собой *транс*-форму, а **II** *цис*-форму урокановой к-ты. Даны в-во, pK_1, pK_2, pK_{p1}): **I**, 3,5, 5,9, 4,7, **II**, 3, 6,7, 4,7, **III**, 4,8, —, —; **IV**, 4,6, —, —; **V**, 4, 7,55, 5,7. УФ-спектр (в-во, $\lambda_{макс}$ *mμ* (pH) : **I**, 267 (2), 264 (5), 278 (10,7); **II**, 269 (2), 263 (5), 282 (10,7). Этерификация **I** и **II** этиленхлоргидрином, насыщ. HCl (130°, 15 час. и соответственно 100°, 10 час.), приводит к одному и тому же хлоргидрату β-хлорэтилового эфира **I** (**VI**), т. пл. 171,5—173°, что указывает на бо́льшую стабильность **I** сравнительно с **II**. Из **VI** и безводн. $(CH_3)_3N$ (диоксан, 120—130°, 2 часа) образуется **IV**, дипикрат, т. пл. 222—223°. Таким образом, подтверждено, что **IV** — холиновый эфир **I**. При сухой перегонке **I** и **II** (215—220° 0,1 *мм*) получен один и тот же продукт, вероятно, димер 4 (5)-винилимидазола, т. пл. 86—88°; в случае **II** наблюдается одновременное образование **I**. При продолжительном нагревании α-хлор-β-имидазолпропиновой к-ты с 33%-ным $(CH_3)_3N$ образуется **I** и эрцинин (бетаин) — промежуточный продукт образования **I**. Л. Я.

32657 Д. О взаимодействии металлорганических соединений с ацетилированными производными альдоновых кислот. Велленс (Über die Einwirkung metallorganischer Verbindungen auf acetylierte Aldonsäurederivate. Wellens Heino. Diss., Math. naturwiss. F., Münster, 1953,) Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 15, 949 (нем.)

32658 Д. 1. О реакциях аминокислот с солями диазония. 2. Синтезы S,S-алкиленбисцистеинов и их выделение из химически модифицированной шерсти. Воллеман (1. Über Reaktionen von Aminosäuren mit Diazoniumsalzen. 2. Synthesen von S, S-Alkylenbiscysteinen und deren Isolierung aus chemisch modifizierter Wolle. Wollemann B. Diss., Naturwiss-math. F., Heidelberg, 1953, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 5, 366 (нем.)

32659 Д. Исследование флавонов из *Polygonum hydropiper* L. и опыты по изучению сапогенинов из индийских лекарственных растений. Рао (Untersuchungen über die Flavone von *Polygonum Hydropiper* L. und Beiträge zur Kenntnis der Sapogenine aus indischen Heilpflanzen Rao Balakrishna S. Diss., Naturwiss. F., München, 1953), Dtsch. National-bibliogr., 1955, **B**, № 13, 947 (нем.)

См. также: Углеводы и родств. соед. 34379—34382; 10269Бх. 10275Бх. Стероиды 33838—33843. Алкалоиды 32371; 10690Бл, 10691Бх, 10724Бх. Витамины 33828, 33830—33833, 33858, 34296. Антибиотики 33795, 33846—33856; 10294Бх, 10589Бх, 10591Бх. Аминокислоты и белки 33808, 33809, 34639; 10274Бх, 10284Бх, 10339Бх, 10340Бх 10346Бх, 10356Бх. Др. природн. в-ва 32390, 33844, 33845; 10679Бх, 10793Бх.

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

32660. Достижения в области получения новых полимеров. Котон М. М., Успехи химии, 1955, **24,** № 7, 901—930

Обзор. Библ. 355 назв. Х. Б.

32661. Новые типы макромолекул. Мелвилл (New kinds of macromolecules. Melville H. W.), Trans. and J. Plast. Inst., 1955, **23,** № 53, 146—163 (англ.) Лекция. Х. Б.

32662. Химия высокомолекулярных веществ в Японии. Кодэра (高分子化學•小寺明)、化學と工業、Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1953, **6,** № 10, 487—489 (япон.)

Обзор. Библ. 5 назв.

Chem. Abstrs, 1954, 48, № 21, 12479e. Juzo Tanaka

32663. Конфигурация полимерной цепи вблизи границы, обусловливающей действие сил. Фриш (Polymer chain configuration near a boundary exerting forces. Frisch H. L.), J. Phys. Chem., 1955, **59,** № 7, 633—636 (англ.)

Рассматривается конфигурация полимерной цепи вблизи границы раздела фаз с учетом действия на цепь сил, обусловленных наличием этой границы. Предполагается, что граница раздела непроницаема для всех цепей и что осаждение цепи можно рассматривать, как последовательное осаждение ее сегментов. На каждый сегмент, расположенный на расстоянии ξ от границы, действует сила $F(\xi) = -\partial V(\xi) / \partial \xi$ ($V(\xi)$ — потенциал, содержащий члены, соответствующие и притяжению и отталкиванию. Функция $w(z, t)$, выражающая вероятность нахождения сегмента t на расстоянии z от границы, подчиняется при больших t ур-нию Смолуховского. Из решения ур-ния для потенциала $V(z)$, равного $+\infty$ при $z < 0$, $-\varepsilon_0$ при $0 \leqslant z \leqslant R$ и нулю при $z > R$, следует, что наличие границы уменьшает средние размеры цепей. Для случая слабых сил, действующих на цепь со стороны границы, ур-ние решается путем разложения в ряд по параметру $\lambda = \varepsilon_0 / kT$. Результат имеет вид $w(0; t) = w_0(0; t) \times [1 + \lambda \exp(-R^2 / ft)] + 0(\lambda^2)$. Для больших сил получено следующее приближенное решение для случая притяжения: $w(z, t) = w(0, t) \cdot \exp\{[V(z) - V(0)] / kT\}$. Применение теории к проблеме адсорбции гибких молекул из р-ра показывает, что при малых λ изотерма адсорбции практически не меняется по сравнению с прежней теорией автора (РЖХим, 1955, 48677), а при больших λ даже в сильно разб. р-ре кол-во полимера, выпадающего в осадок на границе раздела фаз, почти достигает значения, отвечающего насыщению. О. П.

32664. Степень свернутости молекул растворенного нитрата целлюлозы по методу рентгенографии при малых углах. Краткий, Зембах (Der Verknäuelungsgrad von gelöstem Cellulosenitrat nach der Röntgenkleinwinkelmethode. Kratky O., Sembach H.), Makromolek. Chem., 1955, **16,** № 2, 115—118 (нем.; рез. англ.)

Изучено рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами от 4- и 8%-ных р-ров нитрата целлюлозы в ацетоне. Ход кривой рассеяния отвечает ожидаемому на основании теории. На основании полученных данных вычислена величина, a, характеризующая степень свернутости молекулы в р-ре (для больших степеней полимеризации $a = R^2/2L$, где R — эффективный диаметр клубка и L — длина цепи (см. РЖХим, 1954, 14354); a найдено равным 76 А и отсюда длина статистич. элемента Куна — 152 А. Полученные величины имеют меньшие значения, чем найденные из расстояния между концами цепи, определенного другими методами. Авторы связывают это с тем, что ближний порядок, определяемый рентгенографич. методом, не зависит от размера молекулярного клубка. Ю. Л.

32665. Определение длины цепи по светорассеянию без знания концентрации. Клевердон, Лейкер, Смит (Determination of chain length by light scattering without knowledge of concentration. Cleverdon D., Laker D., Smith P. G.), J. Polymer Sci., 1955, **17,** № 83, 133—135 (англ.)

Предложена модификация метода измерения среднего квадрата расстояния R между концами полимерной цепи по асимметрии светорассеяния z, не требующая знания конц-ии полимера c при отдельных измерениях. Такое упрощение возможно, так как при $c \to 0$ интенсивность избыточного рассеяния под углом 90°, I (90), также равна нулю. Поэтому, производя при данном, неизвестном, разбавлении одновременные измерения асимметрии светорассеяния z и I (90), можно построить график z относительно I (90). Значению z, экстраполированному к $I(90)=0$, соответствует характеристич. асимметрия $[z]$, получаемая при обычных измерениях путем экстраполяции z к $c = 0$. Приведены результаты проверки метода на образце полистирола со средневесовым мол. в. 327 000 в толуольном р-ре. Расхождения при определении среднего квадратичного расстояния обычным методом и предложенным $< 1\%$. С. Ф.

32666. Об анизотропии проводимости текущих растворов полиэлектролитов. II. Шиндевольф (Über die Anisotropie der Leitfähigkeit strömender Polyelektrolytlösungen. II. Schindewolf U.), Z. Elektrochem., 1954, **58,** № 9, 697—702 (нем.)

Измерялась электропроводность $\varkappa$ р-ров полифосфата (соль Куррола (РЖХим, 1954, 16083)) при наличии и отсутствии градиента скорости q. Прибор и метод измерений описаны ранее (см. предыдущее сообщение, РЖХим, 1954, 32154). Анизотропия электропроводности, определяемая ур-нием $\Delta\varkappa / \varkappa_0 = (\varkappa - \varkappa_0) / \varkappa_0$ ($\varkappa_0$ — электропроводность неподвижного р-ра), обнаруживается как увеличение $\varkappa$ в направлении потока и уменьшение в перпендикулярном направлении. $\Delta\varkappa / \varkappa_0$ зависит от мол. веса M, конц-ии полиэлектролита c или постороннего электролита c_1 и величины q. Эффект наиболее силен при очень больших разбавлениях. Увеличение c или c_1 приводит к экранированию зарядов отдельных участков цепи, вследствие чего цепь приобретает конфигурацию статистич. клубка и утрачивает способность к ориентации. $\Delta\varkappa / \varkappa_0$ растет с q, но стремится к насыщению при q порядка 120—150 *сек*$^{-1}$. Кривые зависимости $\Delta\varkappa / \varkappa_0$ от $\lg M$ при разных c и q характеризуются почти полным отсутствием зависимости до $M = 10^4$, а в интервале M 10^4—10^5 имеет место крупный подъем, положение начала которого сдвигается в сторону больших M с ростом c или уменьшением q. Такой характер зависимости $\Delta\varkappa / \varkappa_0$ от указанных факторов хорошо объясняется теорией Бёдера (Boeder P., Z. Phys., 1932, 75, 258). С. Ф.

32667. Новый метод фракционирования полиэлектролитов. Маршалл, Мок (A new technique for fractionation of polyelectrolytes. Marshall Charles A., Mock Richard), J. Polymer Sci., 1955, **17,** № 86, 591—596 (англ.)

Предложен метод фракционирования полиэлектролитов, основанный на снижении их растворимости при добавлении в р-р посторонних электролитов. Проведено фракционирование полипарастиролсульфоната Na из р-ра в 4 н. NaJ путем добавления 9,1 н. водн. р-ра NaJ. NaJ был выбран из-за его хорошей растворимости в воде и наличия общего иона с противоионом полиэлектролита. Полимер был разделен на 5 фракций,

общий вес которых составлял 42,5% от всего образца; остальную часть полимера трудно отделить от неорганич. солей. Мол. веса полученных фракций определены методом светорассеяния в водн. р-рах; построена (с большой погрешностью) кривая распределения по мол. весам. Ю. Л.

32668. Вязкость разбавленных растворов целлюлозы в медноаммиачном растворе. Ригби (Viscosity behavior of dilute solutions of cellulose in cuprammonium. Rigbi M.), J. Polymer Sci., 1955, **17**, № 86, 583—586 (англ.)

Изучена зависимость логарифма приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ от конц-ии для р-ров целлюлозы в медноаммиачном р-ре. Для р-ров бактериальной целлюлозы имеется резкое нарушение линейности зависимости $\eta_{уд}/c$ — c в области конц-ий ниже 0,03 *г* на 100 *мл*. Величина наблюдаемого минимума на кривой зависит от времени с начала приготовления р-ра; после 24-часовой выдержки минимум исчезает. Аналогично ведет себя растворимая целлюлозная фракция буковой древесины, подвергнутой удалению лигнина. Для египетского хлопка, который обычно дает нормальную линейную зависимость, появление минимума наблюдается в области конц-ий 0,02 *г* на 100 *мл* после сшивания препарата формальдегидом по методу (Dillenius H., lentgen's Kunstseide und Zellwolle, 1942, **24**, 11, 520). Поэтому автор заключает, что сшивание линейных полимеров будет приводить наряду с увеличением наклона кривых $\eta_{уд}/c$ — c также к появлению на них минимума. Препарат целлюлозы из буковой древесины автор относит к сшитым полимерам. Временную зависимость величины минимума автор объясняет неравновесным состоянием полимера в р-ре, связанным со сшиванием. Ю. Л.

32669. Графический метод определения характеристической вязкости по одной точке. Харт (A graphic method for single-point determination of intrinsic viscosity. Hart Victor E.), J. Polymer Sci., 1955, **17**, № 84, 215—219 (англ.; рез. франц., нем.)

Для вычисления характеристич. вязкости на основании одного определения уд. вязкости автор предлагает по ур-ниям Шульца и Блашке $[\eta] = \eta_{уд} / c(1 + k\eta_{уд})$ строить график зависимости $1/k$ (обозначаемой N) от $\eta_{уд}$. (для хорошего р-рителя). В дальнейшем величина $[\eta]$ определяется из одного измерения $\eta_{уд}$ и c по ур-нию: $[\eta] = (\eta_{уд} / c) N (\eta_{уд} + N)$. Метод проверен на фракциях ацетата целлюлозы в ацетоне, фракциях полистирола в толуоле, нефракционированном полиметилметакрилате в хлороформе и др. И. П.

32670. Вязкоэластичность полиметакрилатов. Бьюк (Viscoelasticity of polymethacrylates. Bueche F.), J. Appl. Phys., 1955, **26**, № 6, 738—749 (англ.)

Опытная проверка и дальнейшее развитие предложенной автором (РЖХим, 1956, 16308) теории вязкости и упругости высокополимеров. Упруго-вязкие свойства тщательно фракционированных образцов полиметилметакрилата (I) с мол. весами (M) $5 \cdot 10^3$ — $5 \cdot 10^5$ изучались в области 60—160° при содержании пластификатора диэтилфталата (II) 0—100%. Вязкость (η) разб. р-ров определялась капиллярным методом, ползучесть и восстановление — растяжением пленок. Как и в ранее описанных опытах с полистиролом (РЖХим, 1954, 21467), зависимость $\lg \eta = f(\lg M)$ выражается двумя пересекающимися прямыми. Точка излома для 25%-ного р-ра I в II соответствует $M = 42\,000$. Этот крит. мол. вес $M_{кр}$ обратно пропорционален объемному проценту II и для чистого полимера наблюдается при $M_{кр} = 10\,500$. Автор считает, что точка излома соответствует такому состоянию, когда каждая молекула сцепляется с двумя другими, так что при $M_{кр} = 42\,000$ средний отрезок между двумя узлами сплетения характеризуется $M = 21\,000$. Наклон нижней прямой возрастает с конц-ией, что объясняется увеличением эффекта концов цепи. Наклон верхней прямой (характеризующий скольжение в точках сплетения) для I тот же, что для полистирола и полиизобутилена. Это, по мнению автора, свидетельствует о том, что боковые группы, разные у трех полимеров, не являются узлами сплетения. Рассматривая молекулярный механизм деформации полимера, автор различает, кроме мгновенной упругой и необратимой вязкой, два типа высокоэластич. деформации, обязанные: 1) растяжению сетки, образуемой сплетением молекул, и 2) растяжению самих цепей, что осуществляется, когда узлы сплетения начинают смещаться. Отношение первого эффекта ко второму, согласно теоретич. расчету, должно быть равно 3 $M_{кр}/M$. Теоретически выведено ур-ние, характеризующее относительное удлинение образца при единице растягивающей силы на единицу поперечного сечения, которое согласуется с опытными данными. Рассматривается влияние на вязкость распределения по мол. весам и зависимость энергии активации от т-ры, от вида сополимеризации, от боковых групп и пластификатора. С. Г.

32671. К реологии растворов полиакрилонитрила. Сённескуг (Note on the rheology of polyacrylonitrile solutions. Sönnerskog Sven), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 3, 535—537 (англ.)

Определена температурная зависимость вязкости 18%-ных р-ров полиакрилонитрила различных мол. весов, полученного полимеризацией в суспензии по методу (РЖХим, 1955, 17614). Энергия активации вязкого течения найдена для различных мол. весов в пределах 6,4—$7{,}3 \cdot 10^3$ *кал/моль*. Для сравнения приведены данные для полимера акрилонитрила, полимеризованного в эмульсии в окислительно-восстановительной системе. Для 18%-ного р-ра последнего энергия активации равна $6{,}1 \cdot 10^3$. Ю. Л.

32672. О влиянии формы растворенной молекулы на вязкостное поведение в граничной области между низко-и высокомолекулярными веществами. Мейерхофф (Über den Einfluß der Form des gelösten Moleküls auf das Viskositätsverhalten im Grenzbereich zwischen Nieder-und Hochmolekularen. Meyerhoff G.), Z. Phys. Chem. (Frankfurt), 1955, **4**, № 5/6, 346—363 (нем.)

Обсуждена причина расхождений между теоретич. предсказаниями и обнаруживаемой на опыте зависимостью характеристич. вязкости $[\eta]$ от мол. веса M для сравнительно низкомолекулярных полимеров (с $M < 10^4$). Причиной этих расхождений является то, что с уменьшением длины (вытянутой) молекулярной цепочки конфигурация статистич. клубка становится все более вытянутой. Если конфигурация клубка может быть приближенно описана моделью эллипсоида вращения с осями a_1 и a_2, то, как показывает несложный гидродинамич. расчет, $[\eta] = k' f(a_1/a_2) \cdot M^a$ (1), где K' и a — константы, а $f(a_1/a_2)$ — некоторая функция осевого отношения, которое увеличивается при уменьшении M. Проведено подробное статистич. исследование всевозможных конфигураций макромолекулы, в результате которого удается представить a_1/a_2 в виде явной функции валентных углов, стерич. затруднений и кол-ва статистич. элементов цепочки n. При $M \to \infty$ $(a_1/a_2) \to 2$ (на самом деле это происходит между $M = 10^4$ и 10^5), и (1) переходит в обычную ф-лу $[\eta] = KM^a$. Функция $(a_1/a_2) = \psi(n)$ была рассчитана при различных значениях стерич. затруднений, т. е. величин дуг φ, «запрещенных» для вза-

имных поворотов сегментов вокруг валентных связей. Чем больше φ (т. е., чем меньше свобода вращения), тем быстрее растут $\psi(n)$ с уменьшением n. Используя значения $\psi(n)$, автор получает серию кривых типа (1) для расчета $[\eta]$. Теория проверялась на системе полистирол — бензол. Эксперим. данные ниже $M = 10^4$ хорошо укладываются на кривую типа $[\eta] = 0,42 f(a_1 / a_2) M^{0,72}$ с $\varphi \approx 200°$. Этот результат открывает очевидную возможность оценки стерич. затруднений вискозиметрич. методом. С. Ф.

32673. Взаимодействия полимера и растворителя в разбавленном растворе. Р о з е н (Polymer/solvent interactions in dilute solution. R o s e n B e r n a r d), J. Polymer Sci., 1955, 17, № 86, 559—582 (англ.; рез. франц., нем.)

Изучена зависимость кажущегося удельного объема Φ_2 фракций полистирола от конц-ии и природы р-рителя в условиях больших разбавлений при 25°. Величина Φ_2 определялась по ур-нию $\Phi_2 = (1 / d_1) [1 + (d_1 - d_{12}) / C_2]$, где d_1 — плотность р-рителя, d_{12} — плотность р-ра, C_2 — конц-ия *г / см*^{3} р-ра. Разработанная авторами методика позволяла определять разность $(d_1 - d_{12})$ с точностью $\mp 3 \cdot 10^{-7}$ *г / см*^{3} и значения Φ_2 с точностью до 4 десятичного знака. Исследованы р-рители, представляющие интерес с точки зрения их взаимодействия с полимером — $CHCl_3$, C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, бутанон и циклогексан. Наибольшая концентрационная зависимость наблюдалась для $CHCl_3$, особенно в области больших разбавлений и наименьшая у бутанона, причем для последнего в области конц-ий 0,5—0,65% наблюдается минимум. При больших разбавлениях для всех р-рителей имеет место рост Φ_2. Зависимости от конц-ии и р-рителя совместно определяют уже 2-й знак в значении Φ_2. Проведена теоретич. обработка данных для р-ра фракции наибольшего мол. веса ($M_W = 955\,000$) в $CHCl_3$. Установлена зависимость Φ_2 от $\gamma = g_2 / g_1$, где g_1 и g_2 — веса р-рителя и растворенного в-ва и зависимость $\overline{\gamma}_2$ от γ, где $\overline{\nu}_2$ — парц. уд. объем растворенного в-ва, вида: $\overline{\nu}_2 = 0,9482 - 9,62\gamma + 540\gamma^2$. По аналогии с теплотой смешения, авторы вводят понятие объема смешения ΔV_{12}^m как величины прироста объема р-ра над объемом, который имелся бы при идеальном смешении. Для ΔV_{12}^m дается ур-ние: $\Delta V_{12}^m = (\overline{V}_1 - V_1) g_1 + (\overline{V}_2 - V_2) g_2 = \Delta\overline{V}_1 g_1 + \Delta\overline{V}_2 g_2$, где V_1 — уд. объем р-рителя, V_2 — растворенного в-ва, $\overline{V}_1$ — уд. парц. объем р-рителя. Принимая значение $V_2 = 0,920$, найдены зависимости $\Delta\overline{V}_1$ и $\Delta\overline{V}_2$ и от γ. Величина ΔV_{12}^m связана с изменением свободной энергии при смешении соотношением $\Delta V_{12}^m = (\partial\Delta / \partial p)$. На его основе найдены выражения для изменения термодинамич. функций при растворении. Рассматривая растворение как процесс, состоящий из 1) смешения компонентов при постоянном объеме и 2) сжатия или расширения р-ра до первоначального давления, автор приходит к выводу, что изменения парц. значений свободной энергии и энтропии происходят главным образом за счет первой стадии, в то время как изменения теплосодержания определяются в первую очередь объемом смешения. Значения $\Delta\overline{V}_1$ и $\Delta\overline{H}_1$ зависят не столько от величины Φ_2, как от вида ее концентрационной зависимости. Полученные данные указывают на наличие заметных отклонений от атермич. смешения в исследованных системах, причем особенно сложно термодинамич. поведение полистирола в бутаноне, где наблюдается минимум на кривых $\Phi_2 = f(C_2)$ и в той же области конц-ий имеет место излом на кривых приведенного осмотич. давления в зависимости от конц-ии. В тех р-рителях, в которых имеет место очень сильное взаимодействие полимера с полимером или полимера с р-рителем (хорошие и плохие р-рители) наблюдаются наиболее высокие значения Φ_2 и $\overline{V}_2$ при больших разведениях, чем для р-рителей, характеризуемых промежуточными величинами взаимодействий, что находится в соответствии с представлениями (Streeter D. J., Boyer R. F., Industr and Engng Chem., 1951, 43, 1790). Ю. Л.

32674. Прочность и механизм разрыва полимеров. Б а р т е н е в Г. М., Успехи химии, 1955, 24, № 7, 815—841

Обзор. Библ. 84 назв. Х. Б.

32675. Трехмерная теория вязкоэластических свойств каучукоподобных веществ. С э г а в а (ゴム状物質の粘彈性の三次元的取扱い. 瀬川渡）、物性論研究、 Бусэйрон кэнкю, 1955, № 87, 1—10 (япон.; рез. англ.)

Результаты исследования вязкоэластич. свойств модели с одномерной сеточной структурой распространены на случай трехмерной сетки. Принимая, что 1) имеют место относительные смещения цепей, и что 2) число сегментов цепи в течение деформации не меняется, автор получил ур-ние, связывающее производные по времени от координат x, y, z конца цепи относительно начала и производные по времени от макроскопич. кратностей растяжения λ_1, λ_2, λ_3, а также ф-лы, представляющие главные напряжения как функции от x, y, z, λ_1, λ_2, λ_3. Рассмотрено однородное одномерное растяжение и проведены вычисления для случаев: $d\lambda / dt = 0$; $d\sigma / dt = 0$; $d\lambda / dt = \text{const}$. Полученные результаты качественно согласуются с результатами для одномерной модели и дают более детальное описание вязкоэластич. свойств. Т. Х.

32676. Предварительные результаты измерений динамических сжимаемостей. Ф и л и п п о в, Б р о д н я н (Preliminary results in measuring dynamic compressibilities. P h i l i p p o f f W., B r o d n y a n J.), J. Appl. Phys., 1955, 26, № 7, 846—849 (англ.)

Исследована сжимаемость K пластифицированного поливинилхлорида и полиэтилена при помощи прибора, разработанного для изучения вязкоэластич свойств в широком интервале частот (10^{-5}—10 *гц*) (РЖХим, 1955, 37036). Частотная зависимость K при разных т-рах сопоставлена с полученными ранее на тех же образцах полимеров частотными зависимостями модуля Юнга и модуля всестороннего сжатия. Частотная зависимость K очень невелика. С ростом т-ры для полиэтилена наблюдается некоторое уменьшение K. Отсутствие заметного сдвига фаз между изменениями давления и объема указывают, таким образом, что модуль всестороннего сжатия $B = 1/k$ не является комплексной величиной. Изотермы $\lg k - \lg\omega$, где ω — круговая частота, идут почти параллельно и могут быть описаны общей кривой при использовании метода приведенных переменных Ферри. Из температурного фактора приведения a_T оценена величина энергии активации ~ 60 *ккал/моль*. Ю. Л.

32677. Динамико-механические свойства системы трибутират целлюлозы—трихлорпропан. Л а н д е л, Ф е р р и (Dynamic mechanical properties of the system cellulose tributyrate-trichloropropane. L a n d e l R o b e r t F., F e r r y J o h n D.), J. Phys. Chem., 1955, 59, №7, 658—663 (англ.)

Изучены динамико-механические свойства концентрированных р-ров трибутирата целлюлозы в 1,2,3-трихлорпропане методами, описанными ранее (Ashworth J. N., Ferry J. D., J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 622; Schremp F. W., Ferry J. D., Evans W. W., J. Appl. Phys,

1951, **22**, 711), в интервале т-р от—5 до 40° и частот 260—6000 *гц*. Для фракции с мол. в. 300 000 исследована также релаксация напряжений и неньютоновская вязкость. Вещественная часть комплексной динамич. жесткости G' и вязкости η' приведены к стандартному состоянию единичной вязкости и конц-ии по методу приведения переменных. Данные, полученные двумя различными методами, хорошо накладываются на одну общую кривую зависимости $\lg G'$ и $\ln\eta'$ от логарифма приведенной частоты. Таким образом установлено, что для р-ров производных целлюлозы, как и для р-ров виниловых полимеров все времена релаксации идентично зависят от т-ры и конц-ии. Из данных по G' и η', а также из данных по релаксации напряжений рассчитаны функции распределения времен релаксации. Функции, рассчитанные на основе разных данных, хорошо совпадают между собой. Сравнение формы функции распределения трибутирата целлюлозы с формой функций для виниловых полимеров показало заметные отличия. Релаксационный спектр исследованного в-ва состоит из горизонтального плато протяженностью в 4 порядка по логарифмич. шкале времени. Конечный участок спектра хорошо совпадает с рассчитанным по теории (РЖХим, 1954, 42804), но существование плато, более плоского и протяженного, чем для виниловых полимеров, не находится в соответствии с теорией. Предполагается сильное взаимодействие соседних молекул, в результате чего понижается подвижность цепей и в релаксационном спектре большие времена релаксации продлеваются. Ю. Л.

32678. **Температурная зависимость механизма релаксации в аморфных полимерах и других стеклообразующих жидкостях. Вильямс, Ландел, Ферри** (The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass — forming liquids. Williams Malcolm L., Landel Robert F., Ferry John D.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 14, 3701—3707 (англ.)

Температурная зависимость времен механич. и электрич. релаксации характеризуется функцией $a_T = f(T)$, где a_T — отношение времен релаксации при т-рах T и T_s; $a_T = \eta T_s \rho_s / \eta_s T \rho$, где η и ρ — вязкость и плотность при T, η_s и ρ_s — соответствующие значения при T_s. Температурная зависимость a_T может быть установлена в виде одного общего выражения для всех полимеров и других стеклующихся в-в при надлежащем выборе величины T_s в ур-нии $\lg a_T = -c_1 (T - T_s) / (C_2 + T - T_s)$ (1), где c_1 и c_2—константы. Выбирая произвольно T_s для одного какого-либо полимера, для других систем значения T_s находят путем горизонтального или вертикального смещения кривых зависимости $\lg a_T$ от T до совпадения с исходной системой. Величины c_1 и c_2 имеют значения соответственно 8,86 и 101,6. Применимость полученного ур-ния показана на большом числе систем, описанных в литературе, включая сюда органич. и неорганич. стекла, в интервале т-р $T_s \pm 50°$. Во всех случаях разность $T_s - T_g$ составляет $50 \pm 5°$, однако выбор т-ры стеклования T_g за стандартную т-ру неудобен из-за трудности определения вязкости и других свойств систем вблизи T_g. Принимая $T_s = T_g$, авторы дают ур-ние: $\lg a_T = -17{,}44 (T - T_g) / (51{,}6 + T - T_g)$ (2). Выше т-ры $T_s + 50°$ ур-ния не описывают опытных данных из-за специфики поведения систем, связанной с переохлаждением. Из ур-ния (1) может быть найдена кажущаяся энергия активации релаксационных процессов $\Delta H_a = Rd \ln a_T / d(1/T)$ в виде $\Delta H_a = 2{,}303 \times Rc_1c_2T^2 / (c_2 + T - T_s)^2$. Отсюда следует, что ΔH_a не есть функция только $T - T_s$, но зависит от T^2 и является поэтому менее удобной величиной для сравнения свойств различных систем. Сравнение полученных зависимостей $\lg a_T$ от T с литературными данными (Fox. a. Flory. J. Amer. Chem. Soc., 1948; **70**, 2384; Bischoff и др., J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3378; Dienes, J. Appl. Phys., 1953, **24**, 779), показывает хорошее совпадение в определенном интервале т-р. Исходя из ур-ния для зависимости вязкости от свободного объема, данного в работе (Doolittle A. K. J. Appl. Phys., 1952, **23**, 236), авторы устанавливают зависимость $\lg a_T$ от свободного объема жидкости в виде: $\lg a_T = -(1/2{,}303 f_g)(T - T_g) / (f_g / \alpha_2 + T - T_g)$, $f_g = f - \alpha_2 (T - T_g)$, где $f = v_f (v_0 + v_f)$, v_0 и v_f — занятый и свободный объемы, f_g — значение f при T_g и α_2 — разность коэфф. термич. расширения выше и ниже T_g. Из этого ур-ния путем сопоставления с ур-нием 2 найдены значения $\alpha_2 = 4{,}8 \cdot 10^{-4}$ и f_g. Найденные значения находятся в соответствии с измеренными для ряда полимеров. Наличие универсальной функции для a_T авторы объясняют тем, что скорости релаксационных процессов зависят от т-ры через зависимость от нее свободного объема. Предложенная обработка данных по температурной зависимости не связана с природой релаксационного спектра и временной зависимостью механич. и электрич. свойств; по мнению авторов, она применима как к узкому, так и к широкому распределению времен релаксации. Ю. Л.

32679. **Вязкоэластические свойства кристаллических полимеров: политрифторхлорэтилен. Тобольский, Мак-Лохлин** (Viscoelastic properties of crystalline polymers: Polytrifluorochloroethylene. Tobolsky A. V., McLoughlin J. R.), J. Phys. Chem., 1955, **59**, № 9, 989—900 (англ.)

Исследована релаксация напряжений для политрифторхлорэтилена в интервале т-р 30—193°. Т-ра стеклования полимера лежит при комнатных т-рах. Изменение модуля в области «перехода», т. е. между 30 и 144° значительно меньше, чем соответствующие изменения для аморфных полимеров (J. Polymer Sci., 1952, **8**, 543). При времени измерения, равном 0,01 часа, модуль изменяется от $10^{10,1}$ до $10^{8,35}$ т. е. очень постепенно. Это означает, что область «перехода» распространяется в значительно более широком температурном интервале, чем для аморфных полимеров, и захватывает часть области каучукоподобной эластичности При этом, как полагают авторы, кристаллиты полимера играют роль, аналогичную поперечным связям в аморфных полимерах. Наблюдавшееся быстрое падение напряжений при 193° объясняется авторами изменением структуры кристаллич. полимера, т. е. ориентации молекул. Если для аморфных полимеров для получения общей релаксационной кривой достаточно обычно наложить данные, полученные при разных т-рах, на одну кривую путем горизонтального смещения по оси времени, то для кристаллич. полимера, вследствие изменения с т-рой не только скорости релаксации, но и структуры, для получения соответствующей кривой необходимо, очевидно, также и смещение вдоль оси lg напряжения. Ю. Л.

32680. **Разрывное сопротивление эластомеров. Тейлор, Дэрин** (The tensile strength of elastomers. Taylor G. R., Darin S. R.), J. Polymer Sci., 1955, **17**, № 86, 511—525 (англ.; рез. франц., нем.)

Изучено влияние степени сшитости и т-ры на разрывное сопротивление НК, бутадиенстирольного каучука с содержанием стирола 22% и полибутадиена, заполимеризованного при 50 и 5°. Образцы вулканизовались при помощи декаметилендиметилазодикарбоксилата (I). Зависимость разрывной прочности R от степени сшитости характеризуется наличием максимума при небольших степенях сшитости (кроме НК). Считая, что фактором, определяющим крит. сопротивление разрыву, является ориентация цепей, авторы дают выражение $R = KN\omega_a\omega_0$, где N — общее число цепей на единицу объема, ω_a — доля ориентированных цепей и ω_0 — фактор ориентации. Используя теорию Флори (Flory P. J., Industr. and Engng Chem., 1946, **38**, 417) и исходя из допущения, что главная часть деформации при разрыве определяется цепями, относительное удлинение которых близко к относительному удлинению образца и которые расположены под малым углом δ к направлению растяжения, для R дается выражение $R = K / M\,(M / M_c - 1)\,(1 - 1/\sqrt{1 + \delta^2\lambda_B^3})$, где K — константа, M — мол. вес, M_c — мол. вес отрезка цепи между узлами и λ_B — относительное удлинение при разрыве. Опытные данные хорошо совпадают с теоретич. зависимостью при надлежащем выборе значений K и δ. Найденное значение $\delta = 0{,}4°$ указывает на то, что только высоко ориентированные цепи определяют сопротивление разрыву. Значение M_c находилось из соотношения $M / M_c = MP / 20{,}1$, где $P \cdot 10^{-2}$ — вес I в *г* на *г* полимера. Рассмотрено влияние кристаллизации на R. Считая, что каждый кристаллит увеличивает число активных для разрыва цепей и что все цепи, включенные в кристаллиты, лежат в пределах угла совершенной ориентации δ получено выражение: $R = (K/M)\,[M/M_c - 1 + 10^{-4}Mf_c]\,[f_c + (1 - f_c)\,\omega_0]$, где $\omega_0 = 1 - (1 + \delta^2\lambda_B^3)^{-1/2}$ и f_c — объемная доля кристаллич. фазы. Рассмотрен также механизм разрыва, который заключается, по мнению авторов, в образовании радикалов или ионов при разрыве наиболее ориентированных цепей, которые, взаимодействуя с соседними цепями, начинают р-цию передачи цепи, приводящую к быстрому разрыву цепей. Влияние т-ры на R сводится к влиянию на K и f_c. Зависимость $\lg K$ от $1/T$ дает значение энергии активации 3—4 *ккал*, которое слишком низко для р-ций передачи цепи, однако авторы считают значение этой величины сомнительным. Развитая теория применима для полуколичественного описания свойств кристаллизующихся эластомеров. Ю. Л.

32681. Двойное лучепреломление и кристаллизация в эластомерах. Тэйлор, Дэрин (Birefringence and crystallization in elastomers. Taylor G. Russell, Darin Stephen R.), J. Appl. Phys., 1955, **26**, № 9, 1075—1079 (англ.)

На основании общих соображений о поляризуемостях компонентов среды предложено полуэмпирич. ур-ние, связывающее двойное лучепреломление (ДЛП) эластомера, кристаллизующегося при растяжении, степень кристалличности и напряжение: $f_c = (\Delta n_0 - \Delta n_a) / (\Delta n_c - \Delta n_a)$ (f_c — объемная доля кристаллич. фазы, $\Delta n_a = cs$ — ДЛП аморфной фазы; c — фотоупругая константа, s — напряжение на фактич. сечение; $\Delta n_c = \Delta n_c^0 F$ — ДЛП кристаллич. фазы: Δn_c^0 — ДЛП отдельного кристаллита, F — фактор ориентации; Δn_0 — наблюдаемое ДЛП). Ур-ние проверено на растянутом в 4,36 и 6 раз полибутадиене при т-рах от +30 до —30°. Из рентгенографич. данных были найдены A и из знания степени кристалличности для одного случая Δn_c и Δn_c^0. Используя полученные значения, автор рассчитал степень кристалличности при разных т-рах в удовлетворительном соответствии с определенной рентгенографически. Найденное значение $\Delta n_c^0 = 0{,}157$ находится в хорошем соответствии с теоретич. значением $\Delta n_c^0 = 0{,}171$ для *транс*-полиизопрена. Показано, что данные по зависимости плотности и ДЛП для НК (Treloar L. R. G., Trans. Faraday Soc., 1941, **37**, 84) описываются полученным ур-нием для частного случая наблюдения ДЛП для ненапряженного образца. Ю. Л.

32682. Распространение тепла в ориентированных полимерах. Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Липатов Ю. С., Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 1, 96—97

Приведены фотографии фигур плавления на ориентированных кристаллич. полимерах (I) — полиэтилене и капроне, и на ориентированных аморфных полимерах (II) — полиметилметакрилате и полистироле, из которых следует, что в случае I наблюдается анизотропия теплопроводности, в то время как в случае II она отсутствует. Анизотропия теплопроводности I связывается авторами с анизотропией полимерных кристаллов. Изотропное распространение тепла в II объясняется высокой степенью неупорядоченности в расположении звеньев цепей в ориентированном полимере. Ю. Л.

32683. О взаимодействии между поливинилхлоридом и пластификаторами. Хартман (Über die Wechselwirkung zwischen Polyvinylchlorid und Weichmachern. Hartmann A.), Kolloid-Z., 1955, **142**, № 2/3, 123—131 (нем.)

Исследовано поведение смесей поливинилхлорида с пластификаторами — трикрезилфосфатом, диметил-, ди-*н*-бутил-и ди-*н*-октилфталатом, при помощи метода, описанного ранее (РЖХим, 1955, 48682). Получены зависимости величины, характеризующей способность смеси к течению от т-ры в интервале т-р 120—160° для смесей различного состава при нагревании и охлаждении. Кривые нагревания и охлаждения не совпадают друг с другом до определенной т-ры, определяемой как «точка раствора» (Ehlers J. F., K. R. Goldstein, Kolloid-Z., 1950, **118**, 137). Т-ра «точки раствора» сдвигается в сторону более низких значений с уменьшением содержания пластификатора. Начиная с ~ 60—70 вес. % содержания пластификатора, кривые охлаждения и нагревания пересекаются; конц-ия, при которой имеет место пересечение, соответствует примерно одинаковой молярной доле порядка 0,14—0,20 для всех пластификаторов гомологич. ряда. Т-ра «точки раствора» в области молярных долей выше 0,15 и ниже 0,1 зависит практически от молярной доли пластификатора. С увеличением длины алифатич. остатков в молекуле пластификатора т-ры «точки раствора» регулярно смещаются к более высоким т-рам. Исследование диэлектрич. потерь $\lg\delta$ в зависимости от т-ры на частоте 10^5 *гц* показало, что в области конц-ий ~0,15 молярных долей появляется второй максимум потерь, отвечающий более низкой т-ре. Наличие резко отграниченных областей конц-ии 0,15—0,20 и 0,1 молярных долей объясняется автором различной сольватацией поливинилхлорида молекулами пластификатора. Появление 2-го максимума потерь при указанной конц-ии автор объясняет наличием пластификатора, несвязанного в сольватной оболочке. Результаты работы сопоставлены с результатами ранее опубликованных работ, касающихся взаимодействия поливинилхлорида с пластификаторами (Würstlin F., Kolloid — Z., 1949, **113**, 18; Wolf K., Kunststoffe, 1951, **41**, 83). Ю. Л.

32684. Удельный вес и теплоемкость резиновых смесей. Генгринович Б. И., Коллоид. ж., 1955, **17**, № 4, 270—277

Показано, что вычисленные по правилу смешения уд. вес d и теплоемкость c сырых резиновых смесей совпадают с опытными величинами. При вулканизации происходит повышение d над $d_{адд}$ не более, чем на 1%; аддитивность теплоемкости не нарушается. Из последнего следует, что вулканизация не вызывает существенного изменения молекулярного теплового движения. Вулканизация эбонитовой смеси значительно понижает c. Пластикация каучуков НК и СКБ не меняет d и c, у СКС-30 немного повышается d и уменьшается c. Приведены данные по d и c каучуков и основных ингрдиентов резиновых смесей. С. Р.

32685. Метод интегрирования кинетических уравнений полимеризации, инициированной свободными радикалами. Хау (Method of integrating the rate equations for free radical initiated polymerizations. Howe John P.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 5, 899—902 (англ.)

Предложен метод интегрирования кинетич. ур-ний полимеризации без предположения о стационарных конц-иях различных свободных радикалов. Х. Б.

32686. Стереоизомерия полимеров. Часть I. Стереохимия присоединения и конфигурации максимального порядка. Аркус (The stereoisomerism of addition polymers. Part I. The stereochemistry of addition and configurations of maximum order. Arcus C. L.), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2801—2806 (англ.)

Рассмотрен вопрос об образовании различных стереоизомерных конфигураций в случае линейных полимеров, содержащих асимметрич. углеродные атомы. Рассмотрен также вопрос об образовании диастереоизомерных форм при рекомбинационном обрыве полимерных радикалов. В статье использованы имеющиеся в литературе данные о строении поливинилхлорида, поливинилацетата и полиакрилатов. А. П.

32687. Замечание к статье Хербста и Мартина, озаглавленной «Относительная реакционная способность полимерных радикалов при виниловой полимеризации». Катагири, Окамура (Remark on the paper by R. L. Herbst, Jr, and R. E. Martin, entitled «Relative reactivities of polymer radicals in vinyl polymerizations». Katagiri K., Okamura S.), J. Polymer Sci., 1955, **17**, № 84, 309—310 (англ.)

Указывается, что в статье Хербста и Мартина (РЖХим, 1955, 54856) значение Q' определяется как q/RT, в то время как согласно схеме Алфрея—Прайса величина Q определяется выражением $\exp(-q/RT)$. Показано, что $Q' = -\ln Q$ приводит к линейной зависимости $\lg k_p$ от $Q'_m + Q'_r + e_m e_r$, которое может быть преобразовано в обычное ур-ние Алфрея — Прейса (k_p — константа скорости роста цепи). Относительная реакционная способность P полимерных радикалов может быть рассчитана или с помощью ур-ния $P = (k_{11}/Q_1)\exp(-e_1^2)$, принимая для k_{11} значения, полученные при полимеризации в массе, или с помощью ур-ния для передачи цепи. Указанным методом получены отношения P (стирол) : P (метилметакрилата) : P (винилацетат) $= 1 : 10^1 : 10^{3-4}$. А. П.

32688. О совместной полимеризации винилбутилового эфира с винилхлоридом. Шостаковский М. Ф., Жебровский В. В., Аронов Б. А., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 10, 1123—1127

Проведена совместная полимеризация винил-*н*-бутилового (I) и винил-*изо*-бутилового (II) эфиров с винилхлоридом (III) в эмульсиях при 30—50° (инициатор — $(NH_4)_2S_2O_8$, эмульгатор— Na-соли сульфокислот жирного ряда) и определен состав образующихся полимеров. На 1 звено I или II приходится 4—12 звеньев III. Исследована также растворимость полимера II—III в бензоле, толуоле, ксилоле, этилацетате, бутилацетате и ацетоне. А. П.

32689. Кинетика полимеризации винилацетата в растворе бензола. Мацумото, Маэда (Kinetics of the polymerization of vinyl acetate in benzene solution. Matsumoto Masakazu, Maeda Masaysu), J. Polymer Sci., 1955, **17**, № 85, 435—438 (англ.)

Исследована кинетика полимеризации винилацетата (I) в р-ре бензола при 60° и определены мол. веса образующихся полимеров; инициатор — динитрил азодиизомасляной к-ты. Найдено, что $1/p$ является линейной функцией от V/M^2 (при постоянной конц-ии инициатора), однако tg угла наклона образующихся при таком построении прямых зависит от конц-ии мономера (P — средняя степень полимеризации полимера, V — скорость полимеризации, M— конц-ия мономера). Скорость полимеризации I в р-ре C_6H_6 пропорциональна корню квадратному из конц-ии инициатора. Полученные результаты рассмотрены в свете представлений о протекании совместной полимеризации I и C_6H_6 и показано, что кинетич. ур-ние, выведенное на основе этого предположения, удовлетворительно описывает эксперим данные. А. П.

32690. Полимеризация стирола и винилацетата, инициированная алифатическими ацильными перекисями. Имаи, Уно, Окамура (脂肪族 Acyl peroxide によるスチレン及び酢酸ビニルの重合. 今井嘉夫, 宇野虹兒, 岡村誠三), 高分子化學, Кобунуси кагаку, Chem. High. Polymers, 1953, **10**, № 104, 503—534 (япон.)

Проведены сравнительные опыты по полимеризации стирола и винилацетата в блоке, инициированной перекисями: ацетила (I), каприноила (II), лауроила (III), пальмитоила (IV) и бензоила (V). Для обоих мономеров получен ряд возрастания скорости V < I < < III < II < IV, не совпадающий с рядом возрастания скорости распада перекисей в C_6H_6. Степень полимеризации поливинилацетата в случае ацильных перекисей несколько ниже, чем в случе V.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 14, 9960. T. Katsurai.

32691. Реакции в жидкой фазе при высоких давлениях. Часть IX. Полимеризация некоторых 1,2-дизамещенных этиленов. Холмс-Уокер, Уил (Liquid-phase reactions at high pressure. Part IX. The polymerization of some 1 : 2-disubstituted ethylenes. Holmes-Walker W. A., Weale K. E.), J. Chem. Soc., 1955, July, 2295—2301 (англ.)

Исследована полимеризация циклогексена (I), стильбена (II), индена, малеинового ангидрида, диэтилмалеата, диэтилфумарата (III), метилового, этилового (IV), *н*-бутилового (V) и *трет*-бутилового (VI) эфиров коричной к-ты, 1,2-дибромэтилена (VII) и метил-α-*трет*-бутилакрилата при давл. 3300—12 000 *атм* и т-ре 20—125° и определены мол. веса образующихся полимеров (вискозиметрически, осмометрически и криоскопически); инициатор — перекись бензоила. Максим. выход полимера (90—100%) получен при полимеризации III, IV, V и VI, минимальный — при полимеризации I и VII (1—3%); II при указанных условиях (90 и 5000 *атм*) не полимеризуется; выход полимера в случае остальных соединений составляет 9—70%. Мол. веса полученных полимеров равны 150—6100. Сопоставлены способность к полимеризации различных мономеров с индексами свободной валентности. Часть VIII см. РЖХим, 1955, 39765. А. П.

32692. Влияние аминов — ускорителей полимеризации метилметакрилата с перекисью бензоила. Лал Грин (Effect of amine accelerators on the poly

merization of methyl methacrylate with benzoyl peroxide. Lal Joginder, Green R.), J. Polymer Sci., 1955, **17**, № 85, 403—409 (англ.; рез. нем., франц.)

Сделано качеств. сравнение ускоряющего действия 42 аминов: производных анилина с заместителями как при атоме N, так и в фенильном кольце и ряда третичных жирных аминов на полимеризацию метилметакрилата (I), инициированную перекисью бензоила (II), в отсутствие O_2. Определялся выход полимера за 1 час при 25° в смеси 10 *мл* **I** + 0,2 *г* **II** (конц-ия амина 0,037 *М*) или измерялось максим. поднятие т-ры при полимеризации «теста» из 2 *г* полиметилметакрилата + + 1 *г* 0,037 *М* р-ра амина в **I** + 2% **II** при 37°. Все первичные амины, жирные и ароматич. вторичные амины, трибензиламин и диметилбензиламин ингибируют полимеризацию. Вторичный аминтетрагидрохинолин оказывает слабое ускоряющее действие. Ускоряющее влияние аминов $C_6H_5NR_2$ при $R = CH_3$, C_2H_5 и C_2H_4OH почти одинаково. При $R=C_3H_7$ скорость полимеризации несколько ниже. Электроноотталкивающие заместители в пара-положении увеличивают ускоряющее действие на полимеризацию, электронопритягивающие группы в пара-положении и группа $—CH_3$ в орто-положении снижают ускоряющее действие. Алифатич. третичные амины действуют слабее ароматических. Мол. веса полимеров, определенные вискозиметрически в системах с ароматич. аминами, равны ~ 120 000, с жирными ~ 170 000. Р. М.

32693. **Реакция передачи цепи и природа инициирования при полимеризации стирола. Вайдхьянатхан, Сантхаппа** (Chain transfer reactions and the nature of initiation in the polymerization of styrene. Vaidhyanathan V. S., Santhappa M.), Makromolek. Chem., 1955, **16**, № 2, 140—156 (англ.; рез. нем.)

Исследовано влияние *н*-бутилового (I), *трет*-бутилового (II) и изобутилового (III) спиртов, уксусной (IV), изомасляной (V) и пропионовой (VI) к-т и диэтилкетона (VII) на мол. веса полимеров, образующихся при полимеризации стирола термич. инициированной перекисью бензоила (VIII); т-ра полимеризации 60—80°. При 60° величина $10^5\ k_п / k_р$ ($k_п$ и $k_р$ — константы скоростей р-ций передачи и роста цепи) равна для **I** 16, **II** 66,5, **III** 1,7, **V** 46, **VII** 26; для **IV** и **VI** $k_п / k_р$ равны, соответственно, $309 \exp(-4640/RT)$ и $3{,}06 \exp(-6187/RT)$. При полимеризации инициированной **VIII** получены следующие значения для $k_п/k_р$: **I** 16, **IV** 20, **V** 25, **VI** 43. Расхождение между значениями, найденными из данных по термич. полимеризации и полимеризации, инициированной **VIII**, авторы объясняют протеканием в присутствии исследованных р-рителей побочных р-ций с участием радикалов, образовавшихся при распаде перекиси. Отмечается также, что эти р-рители оказывают ингибирующее действие на термич. полимеризацию **VIII**. На основании анализа своих результатов авторы приходят к выводу, что при полимеризации стирола в р-ре толуола при действии **VIII**, *трет*-бутилгидроперекиси и перекиси метилэтилкетона рекомбинация первичных радикалов более вероятна, чем инициирование полимеризации. А. П.

32694. **Персульфат аммония, перекись бензоила и динитрил азоизомасляной к-ты как инициаторы полимеризации в гомогенной фазе. Окамура, Мотояма** (Ammonium perusulfate, benzoyl peroxide and azobisisobutyronitrile as polymerization initiators in homogeneous phase. Okamura Seizo, Motoyama Takuhiko), J. Polymer Sci., 1955, **17**, № 85, 428—431 (англ.)

Исследована полимеризация винилацетата (I) и метилметакрилата (II), инициированная перекисью бензоила (III), α, α¹-динитрилом азоизомасляной к-ты (IV) и $(NH_4)_2S_2O_8$, в смесях р-рителей диоксан-H_2O и CH_3-$COOH$-H_2O при 60° в отсутствие O_2. Скорость полимеризации *R*, определенная по изменению вязкости системы, в зависимости от природы инициатора изменяется не больше, чем в 2—3 раза. Степень полимеризации *P* в случае **I** не зависит от природы инициатора, в случае **II** при инициировании $(NH_4)_2S_2O_8$ в 2 раза ниже, чем при инициировании **III** и **IV**. Наклон прямой $1/P$ в зависимости от R/M^2 равен при 60° (в единицах моль, *л*, сек): для **I** независимо от инициатора 19,0 для (**II**+**III**) и (**II**+**IV**) 92,3, для **II** + $(NH_4)_2S_2O_8$ 51,0 (*М* — конц-ия мономера). Авторы отмечают, что основные особенности эмульсионной полимеризации определяются не природой инициатора, а топохимией процесса. Р. М.

32695. **Скорости инициирования и константы передачи цепи при полимеризации метилакрилата. Махадеван, Сантхаппа** (Rates of initiation and chain transfer constants in the polymerization of methyl acrylate. Mahadevan V., Santhappa M.), Makromolek Chem., 1955, **16**, № 2, 119—139 (англ.; рез. нем.)

Исследована кинетика полимеризации метилакрилата в массе и в р-ре этилацетата при 55—75° и определены мол. веса образующихся полимеров; инициаторы — перекись бензоила (I), перекись ди-*трет*-бутила (II), перекись метилэтилкетона (III) и гидроперекись *трет*-бутила (IV). Мол. веса рассчитывались из вискозиметрич. данных по ур-ниям $[\eta]=1{,}28\cdot10^{-4}M^{0{,}7143}$ или $P_n = 11{,}2\,([\eta]\cdot100)^{1{,}22}$. Данные, полученные при полимеризации в присутствии **I**, приводят к следующим значениям для предэкспонента (первая цифра) и энергии активации (*ккал/моль*): для $(k_{ор} + 2k_{од}) / k_р^2$ $7{,}66\cdot10^{-7}$ и 9,98; для $k_{пер} / k_р$ 0,4 и 6,2 ($k_{ор}$ и $k_{од}$ — константы скоростей р-ций обрыва в результате рекомбинации и диспропорционирования полимерных радикалов, $k_{пер}$ и $k_р$ — константы скоростей р-ций передачи через мономер и роста цепи). Значение для $(k_{ор} + 2k_{од}) / k_р^2$, рассчитанные из данных по полимеризации в присутствии **II**, **III** и **IV**, значительно отличаются от указанной величины. А. П.

32696. **Константа передачи цепи поливинилацетатными радикалами через перекись бензоила. Мацумото, Маэда** (Chain transfer constant of benzoyl peroxide to polyvinyl acetate radical. Matsumoto Masakazu, Maeda Masayasu), J. Polymer Sci., 1955, **17**, № 85, 438—440 (англ.)

Исследована кинетика полимеризации винилацетата в р-рах метилацетата (I) и метанола (II) при 60° и определены мол. веса образующихся полимеров; инициатор — перекись бензоила (III). Для определения мол. весов поливинилацетат омылялся и вискозиметрич. методом определялся мол. вес полученного таким образом поливинилового спирта ($[\eta] = 7{,}50\cdot10^{-4}\,P^{0{,}64}$). Используя следующие значения констант передачи цепи *C* через мономер $2{,}0\cdot10^{-4}$, **I** $1{,}56\cdot10^{-4}$, **II** $2{,}26\cdot10^{-4}$ и $k_0 / k_р^2 = 2{,}64$, авторы рассчитали значение $k_п/k_р = 0{,}09$ для **III** ($k_п$, $k_р$ и k_0 — константы скоростей р-ций передачи, роста и обрыва цепи). Рассчитаны значения $Q = 4{,}9\cdot10^{-4}$ и $e = 5{,}02$ для **III** (РЖХим, 1955, 45663). А. П.

32697. **Бифункциональные модификаторы при полимеризации. I. Поведение различных дисульфидов при полимеризации стирола в массе. Пирсон, Костанца, Уэйнстейн** (Bis-type modifiers in

polymerization. I. Behavior of various disulfides in bulk styrene polymerization. Pierson R. M., Costanza A. J., Weinstein A. H.), J. Polymer Sci., 1955, **17**, № 84, 221—246 (англ.; рез. франц., нем.)

Определены мол. веса полимеров, образующихся при полимеризации стирола в массе в присутствии дисульфидов строения R — S — S — R и других серусодержащих соединений. Т-ра полимеризации 25—75°, инициатор — динитрил азодиизомасляной к-ты; мол. веса рассчитывались из вискозиметрич. данных по ур-нию $M_n = 184\,000\ [\eta]^{1,40}$. В случае дисульфидов R — S — S — R получены следующие значения для отношения константы передачи к константе роста цепи $k_{пер}/k_p$: R = 2-этилгексил (I) < 0,005; бензил (II) 0,03; хлорбензил (III) < 0,005; 2-пиридил-β-этил (IV) 0,03; β-хлорэтил (V) 0,01; β-оксиэтил (VI) < 0,005; метиловый, *н*-пропиловый и 2-хлорэтиловый эфиры β-карбоксиэтила (VII) < 0,005; β-хлорацетоксиэтил (VIII) < 0,005; фенил 0,06; *о*-толил (IX) 0,23; *п*-толил 0,11; 2,6-ксилил (X) 0,69; 2, 3, 5, 6-тетраметилфенил (XI) 0,73; 4-карбоксифенил (XII) 0,11; 4-карбоэтоксифенил (XIII) 0,11; 4-гидроксиметилфенил (XIV) 0,09; 2-хлорметилфенил (XV) 1,3; 2-бромметилфенил (XVI) 1,0; 2-аминофенил 3,0; 2-нафтил 0,19; 2-бензотиазил 2,1; изопропилксантоген 5,3. Определены также значения $k_{пер}/k_p$ для следующих соединений: 4,4′-дитиодиморфолиндисульфида < 0,005; дитиодиуксусной к-ты (XVII) < 0,005; ди-2-бензотиазилсульфида < 0,005; карбонила ди-(тиогликолевой к-ты) 0,36; тиокарбонила ди-(тиогликолевой к-ты) 0,21; тетрафенилгидразин ингибирует полимеризацию. Энергия активации р-ции передачи цепи тем выше, чем ниже активность передатчика цепи. Полимеры, полученные в присутствии арилдисульфидов, содержат на каждом конце полимерной цепи группировку, представляющую собой половину молекулы регулятора (УФ-спектроскопически определялись нафтильные и бензотиазильные группировки, карбоксильные группы определялись титрованием полимера бензольно-спиртовым р-ром метилата Na, аминогруппы — титрованием р-ром хлорной к-ты в уксусной к-те). Обсуждается вопрос о связи между строением исследованных регуляторов и активностью при передаче цепи. Дисульфиды синтезированы по следующим схемам: I, II, III, IV, X и XI — окислением соответствующих меркаптанов иодом, VI — окислением 2-меркаптоэтанола перекисью водорода, V — обработкой VI кон. HCl, VII — этерификацией дикислоты, полученной окислением β-меркаптопропионовой к-ты перекисью водорода, VIII — обработкой VI хлорацетилхлоридом, IX — окислением *о*-тиокрезола перекисью водорода, XIII — этерификацией XII, XIV — окислением 4-меркаптобензилового спирта иодом, XV и XVI — обработкой ди-(2-гидроксиметилфенил)-дисульфида PCl_5 или PBr_3 соответственно (исходный дисульфид получен восстановлением тиосалициловой к-ты гидридом Li и Na и последующим окислением иодом), XVII — окислением тиогликолевой к-ты перекисью водорода. А. П.

32698. **Обработка полимеров ядерным излучением. Чарлсби** (Atomic radiation treatment of polymers Charlesby A.), Research, 1955, **8**, № 8, 288—294 (англ.)

Изложение некоторых работ автора. А. П.

32699. **Изучение химических изменений в полимерных веществах под влиянием ионизирующих излучений методом колебательных спектров. I. Действие быстрых электронов на полиэтилен. Словохотова Н. А., Карпов В. Л.**, Сб. работ по радиационной химии. М., Изд-во АН СССР, 1955, 196—205

С помощью ИК- и УФ-спектроскопии исследовано влияние облучения быстрыми электронами (275 *кв*, 20 μ*а* и 415 *кв*, 10 μ*а*) и УФ-светом на полиэтилен (I). Исходя из полученных данных, сделан вывод о том, что при облучении I быстрыми электронами в полимере возникают глубокие изменения хим. структуры: возникают двойные углерод-углеродные связи, растет разветвленность цепей, полимер из кристаллич. состояния переходит в аморфное. При облучении на воздухе I окисляется, вследствие чего возникают различного типа карбонильные и эфирные группировки. А. П.

32700. **Изучение химических изменений в полимерных веществах под влиянием ионизирующих излучений методом колебательных спектров. II. Действие γ-излучения на полиэтилен. Словохотова Н. А., Карпов В. Л.**, Сб. работ по радиационной химии. М., изд-во АН СССР, 1955, 206—214

С помощью ИК-спектроскопии исследовано действие γ-излучения (Co^{60}) на полиэтилен (I). Высказано предположение, что хим. изменения, происходящие в I при облучении ионизирующими излучениями, связаны с протеканием радикальных процессов. Рекомбинация радикалов приводит к образованию разветвленных и сшитых» молекул, деполимеризация — к образованию ненасыщ молекул; образующиеся при деполимеризации молекулы с двойными связями легко вступают в р-ции полимеризации. При облучении I на воздухе происходит окисление полимера с образованием молекул, содержащих группировки OH, C=O и COOH. Промежуточными продуктами при окислении могут быть как гидроперекиси, так и циклич. перекиси, образующиеся при присоединении молекулы O_2 к двойной связи. Отмечается, что в развитии цепной р-ции может принимать участие активированный при облучении O_2. А. П.

32701. **Действие γ-излучения на некоторые каучуки и пластики. Райан** (Effect of gamma radiation on certain rubbers and plastics. Ryan John W.), Nucleonics, 1953, **11**, № 8, 13—15 (англ.)

При облучении полиэтилена, найлона, поливинилхлорида, буна-N, неопрена, НК и тиокола γ-лучами наблюдается увеличение модуля эластичности и уменьшение пластичности образцов. Применялась доза, эквивалентная дозе, получаемой образцом за 6 месяцев облучения при интенсивности 10^{11} γ-квантов/*см²сек*. С помощью ИК-спектроскопии показано, что продукты пиролиза облученного и необлученного буна-N и тиокола имеют одинаковое строение. Этот факт свидетельствует, по мнению авторов, о том, что при облучении этих полимеров не происходит преимущественного распада каких-либо группировок. А. П.

32702. **Деградация декстрана в переменном электрическом поле. Потард** (Degradation of dextran in an alternatig electrical field. Pautard F. G.), Chemistry and Industry, 1953, № 49, 1316—1317 (англ.)

В 6%-ный р-р макромолекулярного декстрана (Д) при pH 7 вводились стальные электроды, отстоящие друг от друга на несколько *см*, и к ним прикладывалось переменное напряжение 170 *в* при 4*а*. В течение первых 20 час. относительная вязкость р-ра η_r (при 37°) падает с 30 до ∼ 8, после чего медленно стремится к предельному значению 4—5 *спуаз*. Деградация не приводит к изменению pH, и результирующий продукт пригоден для клинич. употребления (в качестве плазмозаменителя). Контрольные опыты показали, что деградация происходит в объеме р-ра. Деполимеризованный Д не отличается от конечного продукта ультразвуковой (УЗ) деградации: функции распределения по η_r в электро- и УЗ-деполимеризованном образцах Д одинаковой средней η_r практически идентичны. С. Ф.

32703. О строении поливинилхлорида. Предварительное сообщение. Батцер, Ниш (Über den Aufbau von Polyvinylchlorid. Vorläufige Mitteilung. Batzer Hans, Nisch Anton), Makromolek. Chem., 1955, **16**, № 1, 69—70 (нем.)

При восстановлении поливинилхлорида (I) в тетрагидрофуране посредством $LiAlH_4$ установлено, что степень деструкции I с одинаковым начальным мол. весом зависит от метода полимеризации. Степень полимеризации (СП) I, полученного суспензионным методом, а также в блоке под действием УФ-лучей, практически не изменяется, тогда как СП I, полученного эмульсионным или блочным методом в присутствии перекиси бензоила, при гидрировании быстро падает с 1600 до 980 и с 1460 до 1100 соответственно; при продолжении гидрирования дальнейшей деструкции не наблюдается. Предположено, что вызываемая $LiAlH_4$ деструкция I обусловлена применением ароматич. перекисей с подвижным H в ядре полимеризации I эмульсионным методом. И. Р.

32704. β-Винилоксиэтилметакрилат. Хас, Саймон (β-vinyloxyethyl methacrylate. Haas Howard C., Simon Myron S.), J. Polymer Sci., 1955, **17**, № 85, 421—424 (англ.)

Приготовлен полимер β-винилоксиэтилметакрилата (I) путем обработки чистого моновинилового эфира этиленгликоля (n_d^{17}-1,4564) эфирным р-ром, содержащим двойное кол-во пиридина с избытком в 5% хлористого β-метилаллила. Гидрохлорид пиридина отделен при фильтровании, отмыт эфиром и после отгонки и ввода ингибиторов (гидрохинон, медная пыль) имел т. пл. 76° (10 *мм* рт. ст.), $n_d^{20}=1{,}4469$ и $d_{20}^{20}=1{,}0091$. Элементарный анализ: вычислено C 61,5; H 7,7%; найдено C 61,6; H 7,5%. M_R вычислено по ф-ле Лоренц-Лорентца 41,4, а по сумме атомных рефракций 41,5. Полимеризация под действием катионных инициаторов при 0° дает окрашенные в темный цвет продукты. С $SnCl_4$ при 0° в CCl_4 в течение 30 мин. происходит полимеризация 30—50% I. После экстрагирования в ацетоне и осаждения в гексане получен растворимый полимер. В ИК-спектрах поглощения валентным колебаниям групп —C=C— соответствуют частоты: в виниловом эфире 1620 и 1639 $см^{-1}$; в метилметакрилате 1637 $см^{-1}$, в I 1620 и 1638 $см^{-1}$. Растворимый полимер имеет колебательную полосу только метилметакрилатных остатков молекул, т. е. его полимеризация протекает только за счет винилового эфира, полоса которого у 1320 $см^{-1}$ также исчезает. При радикальной полимеризации I образуется нерастворимый стеклообразный полимер с $n_d^{27}=1{,}513$ и полосами поглощения у 1620 и 1638 $см^{-1}$. В этом случае метакрилат. группы проникают в полимерн. цепь быстрее, чем винилов. эфир. Е. П.

32705. Химические процессы при образовании синтетических волокон. Мюллер (Chemische Vorgänge bei der Bildung synthetischer Faserstoffe. Müller E.), Melliand Textilber., 1953, **34**, № 10, 951—953 (нем.)

Продолжение. Начало см. РЖХим, 1954, 38855. Э. Б.

32706. Обзор по образованию полиорганосилоксанов из ди- и трифункциональных соединений в водных средах. Андрианов К. А., Успехи химии, 1955, **24**, № 4, 430—439

Библ. 12 назв. И. Л.

32707. Ускорение конденсации эпоксисоединений кислотами. Дирборн, Фьюосс, Уайт (Acid acceleration of epoxide condensations. Dearborn Elizabeth C., Fuoss Rayomond M., White Alice F.), J. Polymer sci., 1955, **16**, № 82, 201—208 (англ.; рез. франц., нем.)

Показано, что добавка карбоновых к-т (бензойной, янтарной, пропантрикарбоновой-1,2,3, себациновой, *n*-аминобензойной и фталевой) к сплаву смолы «эпон 834» со фталевым ангидридом ускоряет отверждение композиций. Максим. «термич. выход» (деформационная теплостойкость) достигается при р-ции всех эпоксидных групп в соотношении 2 ангидридных карбонила или 1 кислотный карбонил на 1 эпоксидный O. Присутствие вторичных спиртовых групп, повидимому, необходимо для инициирования р-ции. Карбоновые к-ты реагируют непосредственно с эпоксидной группой, образуя вторичный спирт, который в свою очередь реагирует с фталевым ангидридом, регенерируя карбоксильную группу. Янтарная к-та значительно ускоряет отверждение эпоксидных смол (хотя и в меньшей степени, чем амины), максим. «термич. выход» в этом случае достигает 125°; с бензойной к-той «термич. выход» на 15° ниже, так как она действует в направлении обрыва цепей. Л. П.

32708. Ингибирование ненасыщенных полиэфиров. Касс, Бернетт (Inhibition of unsaturated polyesters. Cass W. E., Burnett R. E.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 8, 1619—1624 (англ.)

Кинетика полимеризации диаллилфталата (I) и смеси диэтиленгликольмалеата с I изучалась путем определения вязкости образца по ходу процесса до момента застудневания. В качестве инициаторов применялись *трет*-бутилпербензоат (II), ди-(*трет*-бутил)-перфталат и *трет*-амилгидроперекись (III). Добавки *трет*-бутилпирокатехина (IV), гидрохинона (V) и в особенности хинона (VI) увеличивают время t_G от начала опыта до момента застудневания. При повышенных т-рах исследования проводились путем определения t_G на спец. регистрирующем электроприборе и величина $100/t_G$ использовалась в качестве характеристики скорости процесса. Установлено, что при повышенной т-ре IV, V и VI являются ингибиторами в присутствии II, но в присутствии III, IV и V в кол-ве $< 1\%$ значительно уменьшают t_G и оказывают ингибирующее действие лишь при высоких конц-иях; в то же время VI и при малых конц-иях тормозит процесс. Полученные данные указывают, что ингибирующее действие IV и V связано с окислением их до хинонов, являющихся истин. ингибиторами. Преимуществом IV по сравнению с VI является бо́льшая устойчивость IV в реагирующей системе. Д. К.

32709. Структура системы высокополимер — пластификатор по данным диэлектрических измерений и их статистико-математической обработки. Гепперт (Die Structur des Systems Hochpolymeres-Weichmacher im Spiegel dielektrischer Messungen und ihrer mathematisch-statistischen Auswertung. Geppert Gerhard. Sitzungsber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin. Kl. techn. Wiss., 1953, (1954), № 1, 56S (нем.)

32710 Д. К вопросу о набухании и обезвоживании (на примере поливинилхлоридов). Шельпер (Ein Beitrag zur Frage der Quellung und Entquellung am Beispiel des Polyvinylchlorids. Schelper Georg. Diss Techn. Univ., Berlin, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1954, B, № 21, 1769 (нем.)

См также разделы *Каучук натуральный и синтетический. Резина* и *Синтетические полимеры. Пластмассы* **и рефераты:** Физ. св-ва высокополимеров 32063, 32065, 32180. Кинетика и механизм: полимеризации 31881, 32061, 32108, 32219, 32398. Синтезы высокомол. в-в 32360, 32387, 32398, 32526, 32547, 34092, 34121—34125, 34128—34130, 34135, 34137—34139, 34226—34228, 34378, 34640. Природн. высокомол. в-ва 10549Бх, 10550Бх

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

32711. Стандартизация методов химических испытаний на металлургических заводах. Елинек (Normalisace chemického zkoušení pro hutnictví. Jelínek Jaroslav), Normalisace, 1955, **4**, № 9, 206—207 (чеш.; рез. русс.)

Обсуждаются стандарты на методы хим. анализа сырья и готовых продуктов, в том числе спектральный и полярографич. методы, а также стандарты на х. ч. продукты и реактивы. Подчеркнута необходимость дальнейшей стандартизации в области металлургии. Т. Л.

32712. Косвенное определение классическим методом и методом расчета соотношения избытков реагентов. Поппер, Пройнов (Dozări indirecte prin metoda clasică şi prin metoda determinării raportului exceselor de reactivi. Popper E., Proinov L.), Rev. chim., 1955, **6**, № 6, 280—281 (рум.; рез. русс.)

Предложенный расчетный метод (Popper E., Spahl V. I., Acad. R. P. R., Studii şi cercetări ştiinţ. 1950, **1**) проверен на примере определения KBr и KJ. Избыток $AgNO_3$ оттитровывали р-ром NH_4SCN. Расчеты производились тремя способами: 1) титр р-ра $AgNO_3$ принимали неизвестным; 2) титр р-ра NH_4SCN принимали неизвестным; 3) классич. методом с учетом титров обоих р-ров. Вычислениями показано, что предложенный метод, при котором не принимается в расчет титр одного из двух р-ров (способ 1 или 2), дает экономию времени и устраняет источник погрешности за счет титрования каждого р-ра. М. К.

32713. Титрование иода. Салли (The titration of iodine. Sully B. Dudley), Chemistry and Industry, 1955, № 37, 1146—1147 (англ.)

Для определения конечной точки при титровании J_2 с помощью $Na_2S_2O_3$ в перемешиваемый анализируемый р-р погружают два Pt-электрода, между которыми пропускают постоянный ток $\sim 0,5$ *μа*, и измеряют поляризационное напряжение; последнее возрастает в конечной точке от 0 до ~ 200 *мв*. Разность потенциалов между электродами измеряют при помощи pH-метра с непосредственным отсчетом. Метод пригоден для кислотно-основных титрований, окислительно-восстановительных осаждений, титрований галогенидов р-ром $AgNO_3$ и для определения конечной точки при титровании воды с реактивом Фишера; он более удобен и точен по сравнению с обычным методом титрования J_2. А. З.

32714. Поглощение паров органических веществ безводным перхлоратом магния. Бакарелла, Дивер, Грунвальд (Absorption of organic vapors by anhydrous magnesium perchlorate. Bacarella A. L., Dever David F., Grunwald Ernest), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1833 (англ.)

Порцию инертного газа, содержащего пары органич. в-ва, пропускают через абсорбер Несбитта, содержащий ~ 50 *г* $Mg(ClO_4)_2$, со скоростью ~ 2 *л/час* при 1 *атм* и по возрастанию веса поглотителя находят кол-во поглощенного в-ва. При определении CH_3OH, C_2H_5OH, ацетона и диоксана воздух пропускают сначала через жидкость, а затем через два последовательно соединенных абсорбера; в случае пиридина, ацетонитрила, нитрометана и $CHCl_3$ второй абсорбер заменяют охлаждаемой ловушкой с т-рой сухого льда; NH_3 инертным газом не разбавляют, во второй абсорбер вводят водн. р-р бромтимолового синего. Поглощение диоксана и $CHCl_3$ неколичественное. $Mg(ClO_4)_2$ можно использовать как поглотитель для паров спиртов, альдегидов, кетонов, аминов, нитрилов и нитросоединений. Необходимо соблюдать предосторожности, так как возможен взрыв. А. З.

32715. Применение дигуанидсульфата в качестве реактива. Рой (Use of biguanide sulphate as a reagent. Roy Asit Kumar), Sci. and Culture, 1954, **19**, № 11, 568—569 (англ.)

Кислый дигуанидсульфат готовят сплавлением дицианидиамида с чистым NH_4J и очисткой в форме дигуанидсульфата Cu с последующим удалением Cu и кристаллизацией продукта из разб. H_2SO_4 с 1,5 молекулами воды. $C_2H_7N_5 \cdot H_2SO_4 \cdot 1,5\ H_2O$ обладает свойствами одноосновной к-ты, применим в качестве первичного стандарта в ацидиметрии лучше растворим и дешевле чем $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$. С. Ю.

32716. Азотометрическое определение неорганических солей. 1. Определение следов Al, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, La, Mg, Mn, Ni, Pb, Th, Ti, U и Zn. Такиура, Такино, Тангэ (無機イオンのアゾトメトリー(第1報) Al, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, La, Mg, Mn, Ni, Pb, Th, Ti, U 及びZn微量定量. 瀧浦潔, 瀧野吉雄, 丹下千恵子), 薬學雑誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 6, 724—726 (япон.; рез. англ.)

Метод броматометрич. определения 8-оксихинолинатов (метод Берга), при котором косвенно определяют металл, связанный в оксихинолинат, надежен, быстр и широко используется, однако неприменим для микроопределений. Иодометрич. титрование, применяющееся на последней стадии анализа по методу Берга, заменено азотометрией; полностью разработан метод, обеспечивший возможность определения микроколичеств 17 различных металлов, включая Ca, Mg, Zn, Al, Pb, Fe, Co и Ni. Определяемая конц-ия 10—200 *γ/мл*; погрешность не более $\pm$ 1%. Cr^{3+}, восстановленный гидроксиламином до Cr^{2+}, образует оксихинолинат постоянного состава $[Cr(C_9H_6ON)_2]$ и может быть определен количественно. Л. Х.

32717. Микрооткрытие катионов по методу Вейса. Банк, Эйк (Micro-druppelanalyse von kationen volgens de methode van Weisz. Bank C. A., Eijk W. van der), Chem. weekbl., 1955, **51**, № 20, 351—356 (голл.)

Описано применение метода Вейса (РЖХим, 1955, 46081, 46083; 1954, 36391), основанного на употреблении кольцевой бани для открытия Pb, Bi, Hg, Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Zn, Al, Cu, Cd, As, Sb, Sn. Т. Л.

32718. Применение перхлората двухвалентного железа в качестве восстановителя в среде ледяной уксусной кислоты. Хинсварк, Стоун (Iron (II) perchlorate as a reductant in glacial acetic acid. Hinsvark O. N., Stone K. G.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 3, 371—373 (англ.)

Р-р $Fe(ClO_4)_2$ в лед. CH_3COOH применим для титрования $NaMnO_4$ и CrO_3. При изучении титрования $NaMnO_4$ к определенному кол-ву CH_3COOH добавляли навеску $NaMnO_4$, устанавливали титр р-ра по стандартному р-ру $Na_2C_2O_4$ и титровали р-ром $Fe(ClO_4)_2$ в безводн. среде или в водн., подкисленной 2 *мл* H_2SO_4 (на 25 *мл* воды) с помощью электропода Фишера с Pt-электродами. Р-ры CrO_3 готовили прибавлением навески CrO_3 к CH_3COOH; для установки титра полученный р-р прибавляли к избытку 10%-ного водн. р-ра KJ и после выдержки в течение 30 мин. в темноте титровали водн. р-ром $Na_2S_2O_3$. Для приготовления р-ра $Fe(ClO_4)_2$ к CH_3COOH прибавляли небольшой избыток $(CH_3CO)_2O$ (сверх необходимого для связывания присутствующей в реактиве воды), пропускали струю N_2, добавляли навеску $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, выдерживали в среде $N_2 \geqslant 2$ час.; измеренное кол-во р-ра добавляли к р-ру 5 *мл* 85%-ной H_3PO_4 в 20 *мл* воды и титровали

в присутствии дифениламина стандартным р-ром $K_2Cr_2O_7$. Для определения $NaMnO_4$ или CrO_3 стандартный р-р $Fe(ClO_4)_2$ вносили в стакан для титрования, в который наливали такое кол-во CH_3COOH, чтобы покрыть электроды, и пропускали ток N_2, затем добавляли 0,5 *мл* 70%-ной $HClO_4$ и титровали исследуемым р-ром $NaMnO_4$ или CrO_3; при приближении к конечной точке отклонения стрелки гальванометра уменьшались, титрование вели до нулевого показания гальванометра. Описанный метод титрования в безводн. среде дает практически точные результаты. Т. Л.

32719. **Селективность и специфичность органических реагентов. Хеннинг** (Selectiviteit en specificiteit van organische reagentia. Henning G. J.), Chem. weekbl., 1955, **51**, № 28, 519—527 (голл.)

Обзор. Библ. 26 назв. Л. П.

32720. **Качественные реакции 3-меркапто-4-окситолуола. Дзиомко В. М., Черепахин А. И.,** Сб. статей Всес. заоч. политехн. ин-та, 1955, вып. 11, 37—43

Изучены качеств. р-ции 3-меркапто-4-окситолуола (I) с неорганич. ионами, в частности в присутствии пиридина или 1,10-фенантролина. В среде, 6 н. по HCl, при взаимодействии с I образуются следующие извлекаемые смесью $CHCl_3$-изо-C_4H_9OH окрашенные продукты: Mo (6+) коричнево-розовый, Re (7+)—желтый, переходящий в темнокоричневый, Se(4+)—светложелтый, Te(4+)—желтый, Pt(4+)—светложелтый, V(5+)—неустойчивый голубой; не дают окрашенных продуктов W (6+), Bi (3+), Sn (2+), (4+), Ti (4+), Co (2+), Ni (2+), Hg (2+), As (3+), Pb (2+), In (3+). Конц. HCl разрушает окрашенный комплекс Mo и не уничтожает окрашивания с Re, что позволяет открывать Re в присутствии Mo при разбавлении $1:2\cdot10^6$. В среде, 9 н. по H_2SO_4, Mo (6+) дает розово-коричневую окраску, Re (7+) — коричневую, переходящую в темнозеленую, а W (6+) и Sn (2+), (4+) окраски не дают; Cu дает серо-фиолетовый осадок. В среде 0,1 н. по H_2SO_4 или 0,1 н. по HNO_3 дают осадки: Cu (2+) — коричнево-серый, переходящий в желтый при избытке I, Pb — желтый, Fe (2+), (3+) — белый, Ag (1+) — зеленовато-желтый, Hg (2+) — белый, Re (7+) — желтовато-зеленый, Sb (3+) — желтовато-белый, As (3+) — белый, дают окраску: Bi — желтую, Mo (6+) — коричневато- или сине-фиолетовую. В ацетатном буферном р-ре (pH 5,2) осадки образуют: Cd — белый, Zn — белый, In (3+) — желтовато-белый, Tl (1+) — желто-белый; окраску дают: W (6+) — яркожелтую, Ti (4+) — розовато-оранжевую. При pH 5,2 при добавлении I и 1,10-фенантролина дают осадки следующие катионы: Co — оранжево-коричневый Ni — розовато-коричневый, Zn и Mn^{2+} — белые, Cu^{2+} — шоколадно-коричневый. В слабокислой среде в присутствии I и пиридина дают осадки: Cu^{2+} — черно-коричневый, Co^{2+} — фиолетово-коричневый, Ni^{2+} — светлокоричневый, Pb^{2+} — желто-белый, Zn^{2+} — белый, Cd^{2+} — белый, Mn^{2+} — серовато-белый, Hg^{2+} — белый, As — белый, Ag — желтовато-белый, Nb (5+) — желто-оранжевый; дают окраску: Mo (6+) — коричневато-розовую, W (6+) — желтую, Re (7+) — оранжево-розовую, Ti (4+) — розовато-оранжевую, V (5+) — сине-черную. В щел. среде (pH $\geqslant$ 8) окрашенные р-ры дают: Cu^{2+} — желто-коричневый, Co — темнозеленый, Ni — желтовато-розовый, Se (4+)—желтый, Te (4+) — светлокоричневый, Mn^{2+}— светлокоричневый, Bi^{3+} — оранжево-желтый, Pb^{2+}— светложелтый, Tl^{+} — желто-оранжевый, Fe^{3+} — фиолетовый; Mo (6+), Re (7+), W (6+), As (3+), Sb (3+), Cd^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Ag^{+}, Hg^{2+}, V (5+), In окраски не дают. Сопоставлены некоторые цветные р-ции пирокатехина, I и 3,4-димеркаптотолуола; замена одной группы OH на группу SH усиливает взаимодействие с катионами группы H_2S и несколько ослабляет р-цию с ионами, для которых характерно образование гидроокисей. Синтез I осуществлен сплавлением 5-метилбензтиоксолона с KOH или NaOH в токе N_2. К. Х.

32721. **Химические индикаторы и их применение. Хилл** (Chemical indicators and their uses. Hill A. G.), Chem. Prod., 1955, **18**, № 7, 252—257 (англ.)

Обсуждены свойства, а также области и методы применения индикаторов pH, окислительно-восстановительных, адсорбционных и флуоресцентных индикаторов. И. М.

32722. **Смешанные одноцветные кислотно-щелочные индикаторы. Михайлов Г. И,** Ж. аналит. химии, 1955, **10**, № 6, 382—383

При употреблении смешанных индикаторов, составленных из одноцветных кислотно-щел. индикаторов окраска р-ра может быть бесцветной в различных областях pH. Смешанный индикатор, полученный смешением (1 : 1) 0,1%-ных спирт. р-ров гексаметоксикрасного и тимолфталеина имеет красную окраску при pH 0—4,6, бесцветную — при pH 4,6—9,3 и синюю — при pH 9,3—14. Смешанный индикатор из красно-фиолетового 5PC и хинолинового синего имеет розовую окраску при pH $<$ 6,0, бесцветную — при pH 6,0—8,0 и фиолетовую при pH $>$ 8,0. Приведено 27 индикаторов и указаны изменения окраски и соответствующие интервалы pH. Т. Л.

32723. **Приготовление 0,1 н. стандартных растворов кислот из сульфата, нитрата или хлорида щелочного металла с помощью катионообменивающей смолы. Хирано, Куробэ** (イオン交換樹脂を用いて數種の鹽類から酸標準液の調製. 平野四蔵, 黒部森司), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, **4**, № 6, 379—383 (япон.; рез. англ.)

Изучена р-ция, протекающая при обмене катионами между водн. р-рами х. ч. NaCl или $Na_2C_2O_4$ и смолой амберлит IR-120, соответственно, типа HAG и Диайон BK и при титровании полученных при р-ции ионного обмена HCl или $H_2C_2O_4$ 0,1 н. р-ром NaOH в отсутствие CO_2. Лучшие результаты получены с амберлитом IR-120 HAG; воспроизводимость результатов 0,1%. Для получения стандартных р-ров к-т р-ры 0,1 *г-экв* NH_4Cl, NaCl, KNO_3, $(NH_4)_2SO_4$ в 300 *мл* воды пропускают через колонку амберлита IR-120 HAG и промывают водой, вытекающий р-р и промывные воды разбавляют при 15° до 1 *л* и получают 0,1 н. р-ры HCl, HNO_3, H_2SO_4; средняя погрешность 0,2%, продолжительность опыта $\sim$ 1,5 часа. Т. Б.

32724. **Оптимальные условия разделения двух веществ методом экстракции растворителями. Филибер** (Condition de séparation optimum de deux substances par extraction par solvants. Philibert H.), Bull. Soc. pharmacie Bordeaux, 1955, **93**, № 3, 110—115 (франц.)

Выполнено математич. исследование оптимальных условий экстракции с целью разделения двух в-в. Коэфф. разделения экстрагируемых в-в зависит от отношения объемов органич. и водн. фазы (*R*): $R^2 = 1/D_A\, D_B$ (1), где D_A и D_B — коэфф. распределения обоих в-в между двумя фазами. При выполнении соотношения (1), обоснованного теор., имеет место наиболее благоприятное соотношение между полнотой извлечения и чистотой выделенного в-ва. Н. П.

32725. **Хроматография на бумаге неорганических веществ. Разделение Hg — Pb — Cu — Bi — Cd. Индовина, Де-Лео, Рикотта** (Cromatografia inorganica su carta. Separazione di: Hg — Pb — —Cu — Bi — Cd. Indovina Renato, De Leo Erasmo, Ricotta Biagia Maria), Ann. chimica, 1955, **45**, № 2—3, 244—247 (итал.)

Для хроматографич. разделения на бумаге ионов

Hg, Pb, Cu, Bi и Cd применен восходящий метод на бумаге ватман № 4. Р-ритель — смесь C_4H_9OH-лед. CH_3COOH-12 н. HCl-вода (45 : 10 : 1 : 44). R_f для Hg 0,78; Pb 0,052; Bi 0,40; Cu 0,13; Cd 0,20. Б. А.

32726. Неорганическая хроматография на бумаге с применением тетрагидрофурана. Хартками, Шпеккер (Anorganische Papierchromatographie mit Tetrahydrofuran. Hartkamp Heinrich, Specker Hermann), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 19, 534—535 (нем.)

Тетрагидрофуран (I), ранее использованный при изучении распределения роданидов и роданидных комплексов металлов между смесями I-эфир и подкисленными водн. р-рами (РЖХим, 1955, 34716, 52209), применен в качестве подвижного р-рителя при разделении микрограммовых кол-в смесей UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, VO_2^{+}, Mn^{2+} и Ni^{2+}. Методом восходящей хроматографии на бумаге Шлейхер и Шюлль 2043b достигнуто эффективное разделение при применении смеси (50 : 15) I-HCl (уд. в. 1,19) в качестве подвижного р-рителя. Ионы Fe^{3+}, MoO_4^{2-}, Zn^{2+} и Cd^{2+} перемещаются вместе с фронтом р-рителя. Значения R_f для UO_2^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, VO_2^{+}, Mn^{2+} и Ni^{2+} соответственно равны 0,976; 0,911; 0,777; 0,555; 0,506 и 0,274. Величины R_f в большой мере зависят от содержания воды и HCl в подвижном р-рителе. Н. П.

32727. Частичное ацетилирование бумаги для хроматографии. Бурас, Хобарт (Partial acetylation of paper for chromatography. Buras Edmund M., Jr, Hobart Stanley R.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 9, 1507—1508 (англ.)

Три листа фильтровальной бумаги (5,6×4,6 *см*) прокладывают стеклотканью, сворачивают в форме цилиндра и вкладывают в стеклянную трубку, размеры которой обеспечивают удобство циркуляции ацетилирующего р-ра; аппаратура в основном сходна с ранее описанной (Cooper A. S. и др., Text. Inds., 1952, **116**, 97—102, 194—195). Добавляют лед. CH_3COOH, содержащую 5% (по объему) $(CH_3CO)_2O$, и выдерживают ~18 час. при 18—20°. Полученный р-р заменяют ацетилирующим р-ром (0,5 ч. 1,8%-ного (по объему) р-ра $HClO_4$ в лед. CH_3COOH приливают к 4 ч. 22,5%-ного (по объему) р-ра $(CH_3CO)_2O$ в технич. амилацетате при пропускании через охлаждающую систему при 28—29°) и последний пропускают через трубку с бумагой при 28—29° в течение 2,5 часа; затем бумагу промывают несколько раз холодной водой до значительного ослабления запаха амилацетата. Следы последнего удаляют промыванием CH_3OH и горячей водой; бумагу высушивают при 18—20°. Содержание ацетильных групп в ацетилированной бумаге составляет ~ 26% (из расчета на сухой вес). Определены механич. свойства бумаги при относительной влажности 65% и т-ре 21°. А. З.

32728. Обнаружение иодсодержащих соединений на хроматограммах на бумаге. Флетчер, Стэнли (Detection of iodine-containing compounds on paper chromatograms. Fletcher K., Stanley P. G.), Nature, 1955, **175**, № 4460, 730 (англ.)

При обнаружении микроколичеств иодсодержащих соединений на хроматограммах на бумаге (РЖХимБх, 1956, 7342) обесцвечивание фона за счет J_2, присутствующего в атмосфере лаборатории, может быть предотвращено путем опрыскивания хроматограммы немедленно по окончании каталитич. р-ции 1%-ным р-ром *o*-фенилендиамина в ацетоне с последующей сушкой на воздухе. Стабильная шоколадно-коричневая окраска фона, обусловленная р-цией между избытком $Cl_2(SO_4)_3$ и амином, способствует удобству наблюдения белых пятен иодсодержащих соединений; срок службы хроматограмм ограничивается лишь разложением целлюлозы под действием к-ты, присутствующей в реактиве. Т. Л.

32729. Хроматермографический метод анализа газов. Туркельтауб Н. М., Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР, 1955, **6**, 146—161

Изложены работы, проведенные автором совместно с Жуховицким А. А. и сотрудниками, в области хроматермографич. метода анализа газов (РЖХим, 1953, 4425; 1954, 32207, 43461 и 1955, 23406). А. Л.

32730. Полярография с массивным ртутным катодом в перемешиваемых растворах. Рози, Кук (Polarography with a mercury pool cathode in stirred solutions. Rosie Douglas J., Cooke Donald W.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 9, 1360—1363 (англ.)

Для полярографич. определения различных в-в использована ранее описанная ячейка (РЖХим, 1956, 9473) с Hg-катодом поверхностью ~3 *см²* и стеклянной мешалкой. Перемешивание р-ра вызывает значительное возрастание диффузионного тока ($i_д$) без существенного увеличения зарядного тока ($i_з$). Отношение $i_з / i_д$ в условиях опыта настолько мало, что предлагаемый метод по чувствительности почти в 300 раз превосходит полярографирование с капельным Hg-электродом. С увеличением расстояния между мешалкой и поверхностью электрода $i_д$ уменьшается сначала быстро, а потом значительно медленнее. Для получения воспроизводимых результатов мешалку помещают на расстоянии 6 *мм* от поверхности Hg и перемешивают р-р со скоростью 540 об/мин. Независимо от конструкции мешалки $i_д$ пропорционален скорости перемешивания при ⩽1200 об/мин. При полярографировании конц-ия электровосстанавливаемого в-ва уменьшается. По этой причине высота волны за 10 мин. уменьшается на ~20%, если полярографирование производят при потенциале E, соответствующем той или другой точке плато полярографич. волны. С уменьшением скорости поляризации в интервале 20—400 *мв/мин* наблюдается некоторое снижение высоты волны. Ни в одном из 10 изученных случаев полярографирования различных в-в максимумы на полярограммах не появлялись. $E_{1/2}$ Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, восстанавливающихся до амальгам, незначительно смещаются к отрицательным значениям по сравнению с величинами, полученными с капельным Hg-электродом. Аналогичная картина наблюдается при восстановлении CrO_4^{2-} до Cr^{3+} и Co^{3+} до Co^{2+}. В интервале конц-ий $1 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-5}$ *M* Cd, Cu, Pb и Ti отклонение от ур-ния Ильковича составляет соответственно 4,0; 4,5; 3,1 и 2,7%. При восстановлении CrO_4^{2-}, а также азобензола, дибензоила и *n*-динитробензола величина $i_д / c$ значительно уменьшается с возрастанием конц-ии этих в-в. $i_д / c$ при полярографировании смесей Cd + Tl и р-ров Cd без Tl тождественны. Для получения нормальных полярограмм дибензоила и хромата в качестве индиферентного электролита используют 0,1 *M* KOH. В 0,1 *M* LiOH в обоих случаях получаются полярограммы аномальной формы. В отличие от обычной полярографии вид полярограмм, полученных с массивным Hg-электродом, зависит от направления изменения E (от положительных значений E к отрицательным и наоборот). Для определения числа электронов n, участвующих в электровосстановлении, пользуются экспоненциальной зависимостью между $i_д$ и продолжительностью электролиза t. Измеряют $i_д$ при нескольких значениях t, а затем строят прямолинейный график зависимости $\lg i_д$ от t. Интегрированием в интервале от $t = 0$ до $t = \infty$ находят полный расход тока в *к*. Необходимые для расчета величины

находят по полулогарифмич. графику $\lg i_д = f(t)$. Зная полный расход тока и начальную конц-ию электровосстанавливающегося в-ва, вычисляют *n*. Найденные величины в пределах 2,3% согласуются с теоретическими. Н. П.

32731. Полярографическое исследование тетразолиевых производных сахаров и формазанов сахаров. Ямбор, Мештер (Polarographic analysis of sugar tetrazolium derivatives and sugar formazanes. Jámbor B., Mester L.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, **6**, № 3—4, 263—273 (англ.; рез. русс., нем.)

Полярографическим методом изучен механизм восстановления и зависимость восстановительного потенциала от pH для хлорида галактодифенилтетразолия (I), галактодифенилформазана (II) и ацетата хлорида галактодифенилтетразолия (III). Установлено, что восстановление I и III происходит одновременно в две стадии с образованием II и производного дигидротетразолия (двухэлектронный процесс), превращающихся в галактодифенилгидразидин (двухэлектронный процесс). Степень участия обеих стадий в общем процессе восстановления зависит от pH (в кислой среде образуется 75% производного дигидротетразолия и 25% II). Показано, что восстановительные потенциалы I и III зависят от pH и близки к таковому для хлорида трифенилтетразолия (IV). Кривая E/pH для первой стадии в щел. среде отличается от таковой для IV. Восстановительный потенциал IV в щел. среде не зависит от pH, в то время как восстановительный потенциал I в щел. среде зависит от pH. Этим объясняется тот факт, что обе стадии восстановления I проходят одновременно, а у IV — последовательно. I и III применимы в качестве окислительно-восстановительных индикаторов. Н. Г.

32732. Интерпретация и предугадывание кривых потенциометрического титрования с биметаллическими электродами на основе кривых поляризации. Курсье (Prévision des courbes de dosage par potentiométrie bimétallique au moyen des courbes de polarisation. Coursier J.), Analyt. chim. acta, 1954, **10**, № 3, 265—272 (франц.; рез. англ., нем.)

Метод, предложенный для интерпретации и изучения кривых классич. потенциометрич. титрования (ПТ) при помощи кривых поляризации (КП) (РЖХим, 1956, 4092), применен при изучении ПТ с биметаллич. электродами (БЭ). При применении двух БЭ получают кривые ПТ четырех типов. 1. Восстановленные и окисленные формы обеих систем электроактивны по отношению к обоим БЭ, т. е. дают КП на электроде (Э); до и после конечной точки (КТ) разность потенциалов (ΔE) равна 0; в КТ $\Delta E \neq 0$. 2. Титрующая система имеет только одну электроактивную форму: $\Delta E \neq 0$ после КТ. 3. Титруемая система имеет только одну электроактивную форму; $\Delta E \neq 0$ до КТ. 4. Обе системы имеют только одну электроактивную форму; ΔE никогда не равна 0; в КТ кривая ПТ дает перегиб. Были проведены опыты с платиновым (ПЭ) и графитовым (ГЭ) электродами. Через 2 мин. после каждого прибавления реактива потенциал (E) Э измеряли по отношению к к. э. с помощью pH-метра. Затем измеряли ΔE между Э; разность между измеренной и вычисленной ΔE составляла $\leqslant 2$ *мв*. В соответствии с указанными выше четырьмя возможными случаями изучены следующие системы. 1. Fe^{2+}/Fe^{3+} и $V^{4+}/V(5+)$; все четыре иона электроактивны по отношению к БЭ. Кривая ПТ, построенная при титровании 10 *мл* 0,1086 н. р-ра соли Мора в среде, 1 *М* по H_2SO_4, 0,1063 н. р-ром ванадата, показывает, что по обеим сторонам КТ $\Delta E \approx 0$ (± 1 *мв*). 2. При ПТ Fe^{2+} р-ром $Cr_2O_7^{2-}$ ионы Cr^{3+} не электроактивны; $\Delta E \neq 0$ после КТ; КП показывает, что $E_{ГЭ} > E_{ПЭ}$. ПТ вели с 10 *мл* 0,0840 н. соли Мора в среде, 1 *М* по H_2SO_4, пользуясь 0,1008 н. р-ром $Cr_2O_7^{2-}$. Расхождение между вычисленным на основе КП и кривой ПТ скачком E соответствует 0,3%. 3. При ПТ As(3+) при помощи J_2 As(5+) не электроактивен. Однако КП J^- на ПЭ и ГЭ расположена ниже КП As(3+). Перед КТ измеряют смешанный E, но не между As(3+) и O_2, а между As(3+) и J^-, с одной стороны, и O_2, с другой стороны. ПТ вели с 10 *мл* 0,0916 н. AsO_3^{3-}, пользуясь 0,0985 н. J_2 при pH 8. Подтверждено, что до КТ $\Delta E \neq 0$. 4. При ПТ H_2O_2 р-ром $KMnO_4$ получают кривую ПТ, отвечающую наличию лишь одной электроактивной формы для обеих систем. В системе $MnO_4^- - Mn^{2+}$ лишь MnO_4^- электроактивен по отношению к ПЭ и ГЭ; при силе тока равной 0, $E_{ПЭ} > E_{ГЭ}$. Для системы $H_2O_2 - O_2$ можно построить КП обеих форм на ПЭ. $\Delta E \neq 0$ по обеим сторонам КТ. ПТ вели с 30 *мл* 0,0373 н. H_2O_2 в среде, 1 *М* по H_2SO_4, пользуясь 0,1300 н. $KMnO_4$. В КТ $\Delta E = 650$ *мв*. Отмечено, что при употреблении одного пассивирующего Э E мало меняется в окислительной среде, в то время как второй Э ведет себя, как Э сравнения. В КТ наблюдается скачок E. Сделан вывод о применимости КП при изучении ПТ с БЭ. Т. Л.

32733. Факторы, влияющие на изменение тока при осадительном титровании ферроцианидом по методу до остановки. Кис, Тан Сун Хин (Den Stromverlauf bei Fällungstitrationen mit Cyanoferrat (II) nach dem Dead-stop-Verfahren beeinflussende Faktoren. Kies H. L., Tan Soen Hien), Z. analyt. Chem., 1955, **148**, № 2, 91—98 (нем.)

Выведено ур-ние кривой титрования до остановки по методу осаждения р-ром $K_4Fe(CN)_6$. Ошибка титрования уменьшается при работе с небольшими объемами и добавлении спирта в присутствии больших кол-в $K_3Fe(CN)_6$. В. С.

32734. Применение кулометрического титрования к микрообъемам раствора. Шрейбер, Кук (Application of coulometric titrations to microvolumes of solution. Schreiber Robert, Cooke W. Donald), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 9, 1475—1476 (англ.)

Ацидиметрическое, алкалиметрич. и оксидиметрич. титрование (Т) производят с помощью кулометрически генерированных реактивов. При визуальном обнаружении конечной точки Т образец наносят на стеклянную или фарфоровую пластинку, смазанную кремнийорганич. соединением. В случае потенциометрич. обнаружения конечной точки Т образец наносят на Pt-фольгу, служащую генерирующим электродом. Pt-катод вводят в испытуемый р-р, перемешиваемый стеклянной палочкой, присоединенной к вибратору (РЖХим, 1955, 34651). Для определения арсенита (I) электрически генерируемым J_2 к 30 *μл* р-ра KJ, забуференного до pH 6,4 с добавками крахмала, приливают 10 *μл* I и пропускают ток до перехода окраски в синюю. Небольшие кол-ва разб. р-ров к-т титруют электрически генерируемыми ионами OH^- с Pt-катодом и Ag-анодом по метиловому красному (II). Определенный объем р-ра HCl добавляют к 30 *μл* 1%-ного р-ра KCl с добавкой 1 *μл* 0,1%-ного р-ра II и пропускают ток до перехода окраски в желтую. Аналогичным способом титруют щелочи; катод отделяют от титруемого слоем р-ра Na_2SO_4 и тампоном из фильтровальной бумаги. Присутствие в р-ре Cl^- до конц-ии 2 *М* не затрудняет кулометрическую генерацию H^+. Метод применим для ацидиметрич. Т в интервале конц-ий 0,001—0,01 *М* и для Т 0,0002—0,01 *М* р-ров I. По точности предлагаемый метод не уступает другим методам Т. Н. П.

32735. Изучение высокочастотного анализа. 1. Простой прибор гетеродинного типа для высокочастотного анализа. Накамура (高周波分析の研究. 第1報. Heterodyne 方式による簡單な高周波分析装置.中村直愼), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, **4**, № 6, 345—349 (япон.; рез. англ.)

Прибор гетеродинного типа обладает следующими преимуществами по сравнению с приборами погружного типа: при определении изменения частоты применение простого усилителя повышает точность измерений; прибор применим для выполнения не только титрований, но и определений, основанных на изменении диэлектрич. постоянной. Описан сконструированный автором ВЧ-анализатор гетеродинного типа. А. З.

32736. Измерение перекрывающихся полос спектров поглощения методом спектрофотометрии по производной. Гизе, Френч (The analysis of overlapping spectral absorption bands by derivative spectrophotometry. Giese Arthur T., French C. Stacy), Appl. Spectroscopy, 1955, **9**, № 2, 78—82, 84, 86, 88, 90, 92, 94, 96 (англ.)

Измерение первой производной кривой светопропускания по длине волны облегчает определение полос низкой интенсивности, перекрываемых полосами с высокой интенсивностью. Преимущества метода иллюстрированы многочисленными гипотетич. кривыми ($dT/d\lambda$—λ); последние сравнены с кривыми поглощения и пропускаемости. Сообщено о приборе, позволяющем записывать $dT/d\lambda$ по длинам волн. А. З.

32737. Спектроаналитические исследования. III. Определение спектральной чувствительности фотографических слоев. Вебер, Броз (Spektralno analitičke studije III. Odredivanje spektralne osjetljivosti fotografskih slojeva. Weber Karlo, Broz Ivo), Kemija u industriji, 1955, **4**, № 9, 165—174 (хорв.; рез. нем.)

Исследованы различные спектрографич. системы для определения спектральной чувствительности фотографич. слоев. Приводятся спектрограммы, полученные с четырьмя разными оптич. системами: на универсальном спектрографе Цейсса с призмой, с отражательной решеткой, стеклянной решеткой и на спектрографе Джобин — Ивон со стеклянной решеткой. Лучший результат получен при применении спектрографа с решеткой. В качестве источника света применялась разрядная лампа с флуоресцирующим налетом TL 55a. Спектр лампы TL 55a хорошо соответствует спектру солнечного света. Ее энергетич. спектр очень незначительно отличается от распределения энергии эмиссии вольфрамовой лампы накаливания с фильтром Дейвис — Гибсон. Поэтому лампа TL 55a может служить источником света для определения спектральной чувствительности слоев по отношению к дневному свету. Кроме непрерывного спектра флуоресцирующего в-ва, на спектрограмме появляются еще отдельные линии ртути, что дает возможность точного контроля за шкалой длин волн. Было произведено определение спектральной чувствительности ряда фотографич. слоев (пленок и пластинок). Приводятся кривые почернения, полученные при применении вольфрамовой лампы с фильтром Дейвис — Гибсон и при применении лампы TL 55a. Показано влияние концентрационной чувствительности на спектральную чувствительность слоя. Сообщение I и II см. Arhiv kemiju 1947, **19**, 69, 93. И. Д.

32738. Активационный анализ с применением полония^{210} в качестве источника α-частиц. Одеблад (Activation analysis with a polonium^{210} alpha source. Odeblad Erik), Acta radiol., 1954, **42**, № 5, 391—397 (англ.; рез. нем., франц.)

Источником α-излучения служил Po^{210} (160 *мкюри*) диам. 1 *см*, нанесенный на Pt-диск диам. 2 *см*. Порошкообразные образцы помещали на небольшие Pb-диски и поверхность их спрессовывали. При облучении фольги ее очищали от слоя окислов, сульфидов и т. д. Гистологич. срезы помещали на пластинки из полиметакрилата или Pb. Расстояние между источником и мишенью составляло ~0,5 *мм*. После бомбардировки образец помещали в Г. — М.-счетчик. Счет для $1{,}44 \cdot 10^{-5}$ *мкюри* U^{234} составлял 74 ± 1 имп/сек. После облучения графита, парафина, метилметакрилата и глюкозы активность была равна нулю. Р-ция N^{14} (α, γ) F^{18} дала ничтожный выход. После облучения H_3BO_3 и $Na_2B_4O_7$ обнаружен N^{13} с $T_{1/2}$ 10,0 ± 0,2 мин. LiF и NaF дали р-цию F^{19} (α, n) Na^{22}, продолжительность облучения ≥48 час.; после облучения $NaNO_2$, NaCl и NaF обнаружен Al^{26} с $T_{1/2}$ 6,5 ± 0,5 сек., MgO, $MgCl_2$ и металлич. Mg — Al^{28} с $T_{1/2}$ 2,2 ± 0,1 мин., Al, $AlCl_3$ и $Al(NO_3)_3$ — P^{30} с $T_{1/2}$ 2,4 ± 0,1 мин. P, S и Cl не образовали при облучении α-частицами радиоактивных продуктов. При облучении KCl, KBr и K_2CO_3 выход активных продуктов очень низок; CaO и $CaCl_2$ совсем не дают активных продуктов. Попытки обнаружить р-ции Co^{59} (α, n) Cu^{62}, Ni^{60} (α, n) Zn^{63}, Ag^{107} (α, α') Ag^{107m} и Ag^{109} (α, α') Ag^{109m} безуспешны. Р-ция Na^{23} (α, n) Al^{26} имела место для золы из кровяной сыворотки, мочи и печени. Для определения Na в моче влажную золу мочи облучали 1 мин. α-частицами с употреблением в качестве их источника Po^{210}. Счет вели через 5—35 сек. после облучения. Эталоном служил NaCl. На основании выходов р-ции установлено, что описанный метод применим для активации и определения стабильных изотопов B^{10}, F^{19}, Na^{23}, Mg^{25} и Al^{27}. Выход составлял 0,2 — 2,2 на 10^6 α-частиц. Преимущество метода — отсутствие необходимости разрушения образцов и применения экранирования; недостатки метода — ограниченное число активируемых изотопов и относительно низкая чувствительность. Т. Л.

32739. Определение газа путем непрерывного взвешивания. Пример применения для изучения кинетики термической диссоциации бромистой меди. Барре (Dosage de gaz pesée continue. Exemple d'application à la cinétique de la dissociation thermique du bromure cuivrique. Barret Pierre), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, 1146—1152 (франц.)

Метод основан на связывании выделяющегося при р-ции газа и непрерывном контроле изменения веса поглотителя, помещенного в спец. абсорбционную ячейку (АЯ). АЯ состоит из тонкостенной стеклянной трубки, прикрепленной к чашечке весов и содержащей поглотитель для газа. Слой поглотителя отделен с помощью центрированной металлич. газопроницаемой перегородки от внутренней газовводной трубки АЯ. Внутри этой трубки находится вторая металлич. перегородка, центрированная по отношению к стеклянному шлифу, закрывающему основание АЯ. Внутренняя трубка АЯ, прикрепленная к центральной колонке весов, свободно перемещается в кольцевом зазоре между двумя металлич. перегородками. Описанная АЯ, соединенная с весами, пригодна для изучения кинетики поглощения газа или путем непосредственного взвешивания, или путем автоматич. регистрирования кривой изменения веса во времени. Для осуществления автоматич. записи таких кривых к регулировочному винту коромысла приклеивают вогнутое зеркальце гальванометра, которое отбрасывает изображение освещенной щели сначала на плоское зеркало, а затем на регистрирующий барабан с фотографич. бумагой. Нагрузка весов в 1 *мг* вызывает на бумаге след длиной 0,6 *мм*. Описанный метод применен для изучения кинетики термич. разложения $CuBr_2$. Выделяющийся

Br_2 количественно поглощался в АЯ, заполненной активированным углем. Разложение $CuBr_2$ при 189° заканчивается за 17 мин. Наклон кинетич. кривой по мере разложения $CuBr_2$, как обычно, уменьшается. Предлагаемый метод применим для изучения любых р-ций, сопровождающихся выделением галогенов, паров воды, CO_2 и других газов. По мнению автора, для некоторых газов и поглотителей АЯ можно использовать в вакууме и при небольших давлениях. Н. П.

32740. **Теория диффузных цветов.** **Морен** (Théorie des couleurs diffusées. Maurin J.), Peintures, pigments, vernis, 1955, **31**, № 6, 515—518 (франц.)
Предложено характеризовать различные цвета группой показателей, получаемых с помощью спец. приборов, и рассчитывать состав смесей красящих в-в, необходимых для создания данного цвета на подложке определенного тона в определенных условиях освещения. Изучена зависимость между электромагнитными единицами и физиологич. восприятием цветов. Т. Л.

32741 К. **Химические реактивы. Методы испытания и анализа, приготовление и стандартизация растворов для объемного анализа, таблицы эквивалентов. Изд. 3-е. Розин** (Reagent chemicals and standards, with methods of testing and assaying them; also the preparation and standardization of volumetric solutions and extensive tables of equivalents. 3rd ed. Rosin Joseph. New York, Van Nostrand. London Macmillan, 1955, X + 561 p., ill., 70 sh.) (англ.)

32742 К. **Монографии по органическим реагентам на металлы и другим реагентам, составленные сотрудниками лаборатории фирмы „Гопкин и Вильямс". Том 1. Изд. 5-е. Ред. Джонсон** (Organic reagents for metals and other reagent monographs, by the laboratory staff of Hopkin and Williams, Ltd. 5th ed. Vol. 1. Ed. Johnson W. C. Chadwell Heath (Essex), Hopkin & Williams. 1955, viii + 199 p., ill., 15sh.) (англ.)

32743 К. **Соосаждение америция с двойными карбонатами урана или плутония с калием. Яковлев Г. Н., Горбенко-Германов Д. С.** (Докл., представл. СССР на Междунар. конференцию по мирному использованию атом. энергии). М., 1955, 9 стр., илл. Б. ц.

32744 К. **Введение в химический анализ. Ч. 2. Объемный анализ. Учебник для вузов. Изд. 4-е, перераб. Эрдеи** (Bevezetés a kémiai analizisbe. 2. r. Terfogatos analizis. Egyetemi tankönyv. 4., átd. kiad., Erdey László. Budapest, Tankönyvkiadó, 1955, VI+ +3071. 34 Ft) (венг.)

32745 К. **Учебник качественного анализа и препаративной неорганической химии. Изд. 2, перераб. Ландер, Вендт** (Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. Mit Ausnahme d. quantitat. Analyse 2. verb. Aufl. Lande Gerhart, Wendt Hildegard. Stuttgart: Hirzel, 1954, XI + 350 S., ill 16.50 DM) (нем.)

32746 К. **Экспериментальная химия. Часть I. Качественный и объемный анализ. Гарсайд, Кларет** (Experimental chemistry. Part I. Qualitative and volumetric analysis. Garside James Eric, Claret Paul Arthur. London, Pitman, 1955, vi + 90 p., ill., 9sh.) (англ.)

32747 К. **Количественный неорганический анализ. Изд. 3-е. Шарло, Безье** (Analyse quantitative minérale. 3 éd. Charlot Gaston, Bézier Denise. Paris. Masson, 1955, viii + 824 p., ill., 6200 fr. (франц.)

32748 К. **Упражнения по количественному анализу. Шульц** (Ćwiezenia z analizy ilościowej. Szulc Józef. Warszawa, Państw. Wydawn. Techn., 1955, 235 str., il., 11 zł.) (польск.)

32749 К. **Новейшие успехи полярографического анализа. Целеский** (A polarográfias analitika legújabb eredmenyei. Cieleszky Vilmos. Budapest, 1954, (1955), 51 str., 9, 50 Ft) (венг.)

32750 К. **Спектрофотометрия и абсорбционная спектрография. Труммер, Ланг** (Spektrofotometria és abszorpcios spektrografia. Trummer István. Láng László. Budapest, 1954 (1955), 118 str., 22 Ft) (венг.)

32751 К. **Современный газовый анализ. Маллен** (Modern gas analysis. Mullen Paul W. New York, London, Interscience Publishers, 1955, IX + + 354 p., ill., 40 sh.) (англ.)

32752 Д. **О применении барбитуровой кислоты для фотометрических методов определения. Гаршаген** (Über die Verwendung der Barbitursäure zu photometrischen Bestimmungsmethoden. Garschagen Hans. Diss. Phil. F., Marburg, 1953, Maschinenschr.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 11, 805 (нем.)

32753 П. **Определение концентрации слабодиссоциируемых газов. Ногами** (Estimation of the concentration of slightly dissociable gases. Nogami Kinzo) [Nippon Chemical Industries Co.]. Япон. пат. № 6345, 9.12.53
Определение конц-ии CO_2, NH_3, H_2S или паров H_2SO_4 основано на применении шкалы индикаторов, окраска которых изменяется в зависимости от pH.
Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 21, 12618; K. Kitsuta.

См. также: Полярография 32121, 32122. Др. вопр. 10282Бх, 10292Бх

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

32754. **Исследование щелочных металлов при помощи пламенной фотометрии. Пунгор, Запп** (Flammenphotometrische Untersuchung der Alkalimetalle. Pungor E., Zapp E. E.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1955, **7**, № 1-2, 185—198 (нем.; рез. русс., англ.)
Изучено взаимное влияние щел. металлов на их эмиссию при пламенной фотометрии, а также влияние некоторых к-т и солей (HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, $H_2C_2O_4$, $HClO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_3PO_4$, $(COONH_4)_2$ и NH_4OH) на эмиссию Li, Na и K. Для измерений применяли спектрофотометр Бекмана Du со щелью 0,1 *мм*, капиллярный распылитель спец. конструкции (РЖХим, 1956, 16333), водородно-кислородное пламя, близкое по составу к пламени гремучей смеси, р-ры металлов в виде хлоридов с конц-ией 10^{-4}—$5 \cdot 10^{-3}$ иона на 1 *л*, р-ры анионов конц-ии 0,1 *M*; в случае оксалатов и $H_2C_2O_4$ 0,02 *M*. Установлено, что эмиссия Li и Na не нарушается даже при 50-кратном избытке других металлов; при конц-ии Na $< 10^{-4}$ иона на 1 *л* значительный избыток K оказывает небольшое влияние; Li и Na не влияют также на эмиссию других щел. металлов. K, Rb и Cs сильно искажают эмиссию друг друга. Эмиссия Li(10^{-4} *M* LiCl) в присутствии H_2SO_4, H_3PO_4, $(NH_4)_2SO_4$ и $(NH_4)_3PO_4$ занижена соответственно на 8,9, 11,1, 22,2 и 21%; эмиссию Na(10^{-4} *M* NaCl) искажают $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_3PO_4$ и $HClO_4$ (—11,8,—5,9 и + 23,5%); в случае K (10^{-4} *M* KCl) в присутствии $(NH_4)_3PO_4$ эмиссия занижена на 35,5%. Остальные анионы оказывают незначительное влияние. Сделан вывод, что взаимные искажения эмиссии в случае K, Rb и Cs объясняются низким потенциалом ионизации этих атомов, что обусловливает высокую конц-ию электронов в пламени. Т. А.

32755. Пламенноспектроскопическое определение натрия и калия в присутствии хлористого бария в качестве буфера. Хегеман, Пфаб (Zur flammenspektroskopischen Natrium-und Kalium — Bestimmung mit Bariumchlorid als Pufferungszusatz. Hegemann Friedrich, Pfab Barbara), Glastechn. Ber., 1955, **28**, № 11, 437—438 (нем.)

Описан новый метод пламеннофотометрич. определения Na и K из одного р-ра в присутствии буфера $BaCl_2$. Интенсивность дублета (Na 5895,9/5890,OA; K 7664,9/7699,OA) зависит от конц-ии нейтр. атомов K или Na, которая, в свою очередь связана с общей конц-ией электронов в пламени ($X^+ + e = X$, где X — атом). При введении в пламя элемента, легко отщепляющего электроны, доля нейтральных атомов увеличивается; это объясняет повышение интенсивности линий Na или K в присутствии K или Na. Большой избыток третьего элемента с низкой энергией ионизации снижает долю ионизирующихся K и Na и стабилизирует зависимость между интенсивностью линий Na или K при изменении конц-ии K или Na. При употреблении 100-кратного избытка $BaCl_2$, Na и K определяют, пользуясь в качестве источника пламени смесью воздуха с ацетиленом. Конц-ия $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в р-ре составляет $\sim$ 0,5 *г* на 100 *мл* воды, щел. металлов — 0,001—0,00001 *г* на 100 *мл* воды, из расчета на окись. При анализе стекол, содержащих 2—20% Na_2O и 2—20% K_2O, для построения калибровочных кривых, пользуются следующими р-рами: 1) для определения K — с 0,0008—0,008 *г* K_2O на 100 *мл* воды, 0,0044 *г* Na_2O на 100 *мл* воды и 0,5 *г* $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ на 100 *мл* воды; 2) для определения Na — с 0,0008—0,008 *г* Na_2O на 100 *мл* воды, 0,0044 *г* K_2O на 100 *мл* воды и 0,5 *г* $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ на 100 *мл* воды. Абс. погрешность $\pm$ 0,1% из расчета на окись щел. металла. Т. Л.

32756. Одновременное спектрофотометрическое определение кальция и магния. Янг, Свит, Бейкер (Simultaneous spectrophotometric determination of calcium and magnesium. Young Allen, Sweet Thomas R., Baker Bertsil B.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 3, 356—359 (англ.)

Метод одновременного определения малых кол-в Ca и Mg в воде основан на измерении светопоглощения их комплексных соединений с эриохром черным T при 650 *мμ*, при pH 9,5—11,7. К 50 *мл* анализируемого р-ра добавляют 25 *мл* р-ра эриохром черного T (100 *мг* красителя переносят при помощи малых порций воды (всего 15 *мл*) в колбу емк. 250 *мл*; к последней порции воды добавляют 1 *мл* буферного р-ра с pH 11,7 (78 *мл* пиперидина добавляют к 300 *мл* воды, к смеси приливают 8,5 *мл* конц. HCl, разбавляют до $\sim$ 500 *мл* и устанавливают pH на уровне 11,7 добавлением пиперидина или HCl при помощи потенциометра Бекмана модель G); р-р красителя разбавляют до метки 95%-ным спиртом, перемешивают на трясучке 30 мин. и хранят в темноте) и 5 *мл* буферного р-ра с pH 11,7. Разбавляют смесь до 100 *мл*, выдерживают в темноте 1 час и спектрофотометрируют в спектрофотометре Бекмана DU с 1-*см* кюветой. Описанную процедуру повторяют, пользуясь буферным р-ром с pH 9,52 (8,5 *мл* конц. HCl добавляют к $\sim$ 300 *мл* воды, приливают 24 *мл* конц. HCl, разбавляют до 500 *мл* и добавлением NH_4OH или HCl устанавливают pH на уровне 9,52). Для построения калибровочной кривой употребляют р-ры, содержащие 6 γ/*мл* Ca^{2+} и 6 γ/*мл* Mg^{2+}. Пользуясь четырьмя кривыми, построенными в системе координат конц-ия (γ/*мл*) — оптич. плотность и отвечающими конц-ии Ca и Mg при обоих значениях pH, получают два ур-ния: $A_{11,7} = 0{,}152x + 0{,}1267\,y - 0{,}026$; $A_{9,5} = 0{,}120x + 0{,}0133y - 0{,}024$ и вычисляют x и y (конц-ии Mg и Ca, из расчета на карбонат в 50 *мл* р-ра) в γ/*мл*. Средняя абс. погрешность определения Ca и Mg в 43 искусств. смесях составляет 0,12 γ/*мл* и 0,09 γ/*мл* соответственно. Т. Л.

32757. Нефелометрическое определение обменного калия в почве. Чеккони, Полезелло (Determinazione turbidimetrica del potassico scambiabile del suolo. Cecconi Sergio, Polesella Andrea), Ricerca scient., 1953, **23**, № 11, 2030—2031 (итал.)

Почву (7,5 *г*) встряхивают 1 мин. с 15 *мл* 25%-ного р-ра $NaNO_3$. Фильтруют через сухой фильтр и отбирают 5 *мл* фильтрата в колориметрич. пробирку. Прибавляют 3 *мл* *изо*-C_3H_7OH и 0,1 *г* растертого в тонкий порошок $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Взбалтывают до полного растворения кобальтинитрита, через 5 мин. взбалтывают снова до удаления пузырьков воздуха и спектрофотометрируют при 700 *мμ*. Содержание K определяют по калибровочной кривой. Б. А.

32758. Изучение применения дитионита в качестве агента разделения при анализе металлов. I. Отделение меди при анализе железа и стали. Китагава, Сибата (ハイドロサルフアイトの分析化學的應用の研究. 第1報. 鉄鋼中の銅分への應用. 北川公, 柴田則夫). 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, **4**, № 6, 358—361 (япон.; рез. англ.)

При анализе железа и стали Cu легко отделяют от других компонентов при помощи дитионита Na. Навеску 1—5 *г* растворяют в 0,5—1 н. к-те, прибавляют 1 *г* порошкообразного дитионита Na и кипятят 1 мин.

32759. Открытие трехвалентного золота в неводном растворе. Уэст, Мак-Кой (Detection of gold (III) in nonaqueous solution. West Philip W., McCoy Theo C.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1820—1821 (англ.)

Одну или более капель испытуемого р-ра насыщают KCl, подкисляют разб. HCl до pH 2—6 и экстрагируют *н*-C_4H_9OH. Каплю спирт. фазы помещают на белую капельную пластинку и прибавляют 1 каплю 1%-ного р-ра 1-нафтиламина в *н*-C_4H_9OH. В присутствии Au^{3+} через 2—3 мин. появляется фиолетовая окраска. Определяемый минимум 1 γ. В присутствии Hg^+ к испытуемому р-ру прибавляют H_2O_2 и нагревают (Hg^+ окисляется до Hg^{2+}). $Cr_2O_7^{2-}$ дает в указанных условиях интенсивно синюю окраску. Присутствие CN^- подавляет р-цию с Au^{3+}. Сделан вывод, что р-ции с аминами, ведущие к развитию окраски, применимы для обнаружения неорганич. соединений, растворимых в органич. р-рителях. В. К.

32760. Кулометрическое титрование цинка ферроцианидом. Лингейн, Хартли (Coulometric titration of zinc with ferrocyanide. Lingane James J., Hartley Arnold M.), Analyt. chim. acta, 1954, **11**, № 5, 475—481 (англ.; рез. франц., нем.)

Предложен метод кулометрич. титрования Zn^{2+} при помощи $[Fe(CN)_6]^{4-}$, получаемого электролитич. восстановлением $K_3Fe(CN)_6$ на Pt-катоде. Титрование производят в стаканчике емк. 100 *мл*, в центре которого находится не доходящая до его дна пробирка, дно которой изготовлено из пористой стеклянной пластинки. В пробирку помещают $\sim$ 1 *M* Na_2SO_4 (анолит) и Pt-анод. Катодом служит Pt-фольга, расположенная полукругом на определенном расстоянии вокруг пробирки. В качестве католита применяют свежеприготовленный 0,2 *M* $K_3Fe(CN)_6$. В катодное пространство вводят анализируемый р-р. Электролиз ведут при силе тока $\sim$ 30 *ма*. Силу тока измеряют при помощи pH-метра по падению напряжения на стандартном сопротивлении, включенном в цепь электролизера. Конечную точку титрования обнаруживают потенциометрически при помощи вспомогательного Pt-электрода в паре с насыщ. к. э. Изучена зависимость состава осад-

ка от pH. В интервале pH 1—3 состав осадка отвечает ф-ле $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$. При pH2 0,3—30 *мг* Zn в 80 *мл* р-ра определяют со средней погрешностью менее ± 1%. М. К.

32761. **Полярографическое определение кадмия и цинка в медных рудах. Щербов Д. П., Гужова Е. П.** В сб.: Соврем. методы анализа в металлургии. М., Металлургиздат, 1955, 154—159

Руду переводят в р-р кислотным разложением и р-р выпаривают досуха, а остаток растворяют в 20 *мл* HCl (1 : 40); в р-р погружают спираль из Pb-полоски (толщина ~ 1 *мм*, ширина 1—1,5 *см*, длина 10—15 *см*) и нагревают до слабого кипения жидкости. Через 20—25 мин. спираль вынимают, ополаскивают водой, погружают для растворения Cu в горячую HNO_3, промывают водой, вновь опускают в анализируемый р-р и нагревают еще 20 мин. По окончании цементации спираль вынимают и смывают водой. К р-ру для окисления Fe^{2+} прибавляют 2—3 капли 30%-ной H_2O_2, кипятят до ее разложения и выпаривают р-р до 10 *мл*. Остывший р-р доводят фоном (р-р 1 н. по NH_4Cl и 3 н. по NH_3) до 50 *мл*, дают отстояться осадку и полярографируют обычным путем по методу двух отсчетов при потенциалах — 0,7 и — 1,1 *в*. При высоком содержании Cu цементацию проводят сначала на холоду и обновляют спираль, как только она покроется слоем Cu; окончательную цементацию проводят при нагревании. При определении Zn отделяют Cu таким же путем цементацией на свинце. Полярографируют при потенциалах — 1,3 и — 1,6 *в*. В. С.

32762. **Объемное определение алюминия в стали. Эллиотт, Робинсон** (Titrimetric determination of aluminium in steel. Elliott C., Robinson J. W.), Analyt. chim. acta, 1955, **13**, № 4, 309—312 (англ.; рез. франц., нем.)

Метод объемного определения Al в стали основан на отделении Al от основной массы Fe экстракцией дихлордиэтиловым эфиром из р-ра, ~9 н. по HCl. Р-р Al^{3+} слегка подщелачивают NaOH и титруют HCl; затем добавляют избыток NaF, кипятят, охлаждают и титруют HCl до той же конечной точки. При титровании образуется комплекс Al с NaF: $Na_3AlO_3 + 3HCl \rightarrow Al(OH)_3 + 3NaCl$, $Na_3AlO_3 + 6NaF + 3H_2O \rightarrow Na_3[AlF_6] + 6NaOH$. Прибавление NaF вызывает расход трех лишних молекул HCl на одну молекулу Al. Рекомендуется употреблять в качестве индикатора смесь крезолового красного и тимолового синего. При анализе стали после удаления основной массы Fe дихлордиэтиловым эфиром остаточное Fe и Al отделяют от остальных элементов осаждением смесью NH_4Cl-NH_4OH; соли NH_4^+ отмывают от осадка р-ром NaCl и растворяют осадок в разб. HCl. Кол-во Al определяют по объему HCl, прибавленной после введения NaF. 1 *мл* 0,1 н. HCl эквивалентен 0,899 *мг* Al. Р. Б.

32763. **Колориметрический метод определения таллия по реакции с метилфиолетовым. Гурьев С. Д.** В сб.: Соврем. методы анализа в металлургии. М., Металлургиздат, 1955, 147—150

См. РЖХим, 1956, 4155.

32764. **Идентификация двуокиси титана в форме рутила и анатаза при помощи спектрофотометра Цейсса. Суст** (Identificering van rutiel- en anataastitaandioxyde met de Zeiss spectrofotometer. Soest A. J. van), Verfkroniek, 1955, **28**, № 7, 195—196 (голл.)

Спектрофотометрич. идентификация двуокиси титана (I) в форме рутила и анатаза основана на том, что I в форме анатаза сильнее отражает УФ-лучи, чем I в форме рутила. Построены кривые зависимости между кол-вом отраженных световых лучей (в %) и длиной волны (в *mμ*). С помощью этих кривых можно отличать пигменты «рутильной группы» от пигментов «анатазной группы». Присутствие связующих (метилцеллюлоза, полиэфирная смола) не мешает идентификации I, но следует отметить, что метилцеллюлоза обусловливает большее отражение УФ-лучей. Т. Л.

32765. **Весовое и объемное определение титана, циркония и гафния при помощи купферона. Элвинг, Олсон** (Gravimetric and titrimetric determination of titanium, zirconium, and hafnium with cupferron. Application to fluoride solution. Elving Philip J., Olson Edward C.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1817—1820 (англ.)

При определении Ti, Zr или Hf методом амперометрич. титрования к 5—10 *мл* анализируемого р-ра (0,02—0,1 ммоля металла) прибавляют 1 *мл* 1%-ного р-ра желатины и разбавляют до 50 *мл* 10%-ной H_2SO_4. 10 мин. продувают N_2 для удаления O_2 и прибавляют свободный от O_2 0,05—0,1 *M* р-р купферона (I) порциями по 0,5—1,0 *мл*, пропуская N_2 после прибавления каждой порции р-ра. При приближении к конечной точке порции р-ра I уменьшают. Через 1—1,5 мин. после каждого прибавления I измеряют ток при потенциале —0,84 *в* (насыщ. к. э.). По пересечению двух прямых линий определяют конечную точку. При высоком содержании F^- употребляют полиэтиленовые или покрытые парафином стаканы и до разбавления прибавляют по 5 *г* $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ к каждым 50 *мл* 10%-ной H_2SO_4. Для весового определения Ti, Zr или Hf 5—10 *мл* анализируемого р-ра (0,1—1 ммоля металла) разбавляют до 100 *мл* 10%-ной H_2SO_4 и прибавляют из бюретки %-ный р-р I до коагуляции осадка плюс избыток 1 *мл* или более. Осадок промывают декантацией 0,1%-ным р-ром I, фильтруют через беззольный фильтр, промывают осадок на фильтре 15—20 порциями 0,1%-ного р-ра I общим объемом 250 *мл*. Осадок с фильтром помещают во взвешенный тигель, обугливают и прокаливают до постоянного веса (взвешивают в форме MO_2). Для особо точных исследований необходимо тщательное промывание и переосаждение купферонатов после их растворения в HCl. PO_4^{3-} и различные органич. к-ты, образующие устойчивые комплексы с Ti, Hf и Zr, титрованию не мешают. Присутствие SCN мешает. При соотношении Zr : F^-=1 : 30—35, Hf : F^-=1 : 10—15, Ti : F^-=1 : 5 F^- мешает определению, что в некоторой степени устраняется добавлением р-ров Al^{3+}. Мешают Fe^{3+}, V(5+), Nb(5+), U(4+) и большие кол-ва Sn(4+). В. К.

32766. **Определение тория при помощи органических реактивов. Часть VII. Отделение от редкоземельных элементов и других металлов при помощи *п*-аминосалициловой кислоты. Датта, Банерджи** (Estimation of thorium by organic reagents. Part VII. Separation from cerite earths and other metals by *p*-aminosalicylic acid. Datta Sachindra Kumar, Banerjee Gurupada), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 4, 231—233 (англ.)

Th количественно осаждается *п*-аминосалициловой к-той (I) при pH 4—5,6 в виде $(C_7H_6O_3N)Th(OH)_3 \cdot 3H_2O$. Р-р, содержащий ~ 0,02 *г* ThO_2, нейтрализуют по конго красному, добавляют ~ 0,25 *г* CH_3COONH_4, нагревают до кипения, добавляют горячий 2%-ный р-р I до полноты осаждения, кипятят ~5 мин.; через 5 мин. отфильтровывают осадок, промывают его 0,2%-ным р-ром I и горячей водой. Осадок сушат и прокаливают до ThO_2. La и Ce при отношении ThO_2 к их окислам $\leqslant$ 1 : 13 не мешают; при отношении $\leqslant$ 1 : 23 требуется переосаждение. Al, Zn, Co, Ca, Ba и т. п. металлы не мешают. В присутствии Ni и Cr требуется переосаждение. Zr, Ti и Fe соосаждаются с Th. U не осаждается I, но образует с ней оранжевый растворимый комплекс. Для отделения от U при отношении $ThO_2 : U_3O_8 \leqslant 1 : 16$ достаточно однократное осаждение; при отношении $\leqslant$ 1 : 48 требуется переосажде-

н е. I полностью осаждает Th из не содержащих Zr р-ров сернокислотного разложения монацитовых песков Траванкура и Бразилии. Осадок не загрязнен другими металлами. Часть VI см. РЖХим, 1956, 25967. Б. З.

32767. **Быстрое колориметрическое определение ванадия в углеродистых материалах. Сугавара, Танака, Кодзава** (A rapid colorimetric determination of vanadium in carbon materials. Sugawara Ken, Tanaka Motohoru, Kozawa Akija), Bull. Chem. Soc. Japan, 1955, **28**, № 7, 492—494 (англ.)

Навеску 0,5—1 *г* измельченного (—100 меш) углеродистого материала растирают в агатовой ступке с 2 *г* Na_2CO_3 и сжигают в тонком слое в кварцевой чашке при 650—750°. Остаток растворяют в H_2SO_4 при кипячении, добавляют 5 *мг* Fe^{3+} в форме $Fe_2(SO_4)_3$[$Fe(OH)_3$ служит коллектором] и 50 *мл* воды, нейтрализуют р-р 3 н. NaOH и 3 н. NH_4OH по *n*-нитробензолу, осадок отфильтровывают и растворяют его в 20 *мл* горячей H_3PO_4 (1 : 3). Добавляют 1 *мл* 0,5 *M* р-ра Na_2WO_4, кипятят 5 мин., охлаждают, разбавляют до 25 *мл* и фотометрируют при 410 *мμ*. При содержании V в пробе 5—30 γ возможно визуальное колориметрирование. Более 1 *мг* Mn и 10 *мг* Fe мешают и должны быть удалены добавлением 30%-ной H_2O_2 к р-ру, после чего р-р нейтрализуют 3 н. NaOH (+ избыток 3—5 *мл*), выдерживают 10 мин. при 70° и отфильтровывают гидроокиси. Ti, Zr, Bi, Sb и Sn мешают, однако их присутствие в углеродистых материалах (напр., углях, применяемых в качестве анода) маловероятно. Б. З.

32768. **Определение молибдена и ванадия с помощью катионообменивающих смол. Мацуо, Ивасэ** (陽イオン交換樹脂によるモリブデン及びバナジンの定量. 松尾力, 岩瀬秋雄), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 3, 148—152 (япон.; рез. англ.)

Ионы Mo и V в слабокислом р-ре (pH 1—2) полностью задерживаются на смоле типа H-R. Для извлечения из колонки Mo применяют 5%-ный р-р $NaNH_4HPO_4$, V извлекается при помощи 3—4 н. HCl или H_2SO_4. Из смолы диайон K типа H-R V вымывают в восстановленной форме $[VO]^{2+}$. Изучено влияние других ионов на процесс обмена на ионы Mo и V. Установлено, что присутствие W ведет к нарушению обмена на ионы V, но применение 1 *M* р-ра H_3PO_4 предотвращает вредное влияние W. Опыты по определению Mo и V в нескольких образцах Fe-сплавов дали удовлетворительные результаты. Л. Х.

32769. **Спектрофотометрическое определение хрома в медных сплавах при помощи дифенилкарбазида. Китагава, Аимото** (吸光光度法による銅合金中の微量クロム定量法. 北川公, 相本吉人), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 3, 144—148 (япон.; рез. англ.)

Описано фотометрич. определение 0,005—0,10% Cr при помощи дифенилкарбазида в присутствии больших кол-в Cu. Краснофиолетовый продукт окисления дифенилкарбазида хроматом устойчив в соответствующих условиях. Установлено, что это соединение имеет весьма широкую полосу поглощения в зеленой области спектра ($\lambda_{макс}$ 545 *мμ*). Область светопоглощения р-рами солей Cu 570—1000 *мμ*. При фотометрич. определении применяют зеленый светофильтр с высокой избирательной способностью. Большие кол-ва Cu не мешают. Метод прост и быстр. Л. Х.

32770. **Анализ комплексных ионов хрома методом электрохроматографии. I. Качественный анализ (I). Кавамура, Окамура, Канэко** (電氣クロマトグラフによるクロム錯イオンの電荷分布分析. 第1報. 定性分析. 川村亮, 岡村浩, 金子尙德), 分析化 , Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, **4**, № 3, 158—163 (япон.; рез. англ.)

Метод неорганич. электрохроматографии применен для разделения двух или более комплексных ионов одного и того же элемента, Cr (3+). Синтезированы оксалатные комплексы с различными электрич. зарядами и выбраны условия электрохроматографич. разделения. Изучены превращения комплексной соли $[Cr(H_2O)_6]$ $[Cr(Ox)_3]$, происходящие при старении, и доказано образование соединения $[Cr(H_2O)_4(Ox)]$-$[Cr(H_2O)_2(Ox)_2]$, где Ox = — OOCCOO — . Л. Х.

32771. **Экстракция урана при помощи 8-оксихинолина и его производных. Ралфс, Де, Лакриц, Элвинг** (Extraction of uranium by 8-quinolinol and its derivatives. Rulfs Charles L., De Anil K., Lakritz Julian, Elving Philip J.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1802—1804 (англ.)

Установлены оптимальные условия экстракции U (6+) р-рами 8-оксихинолина (**I**), 5,7-дихлор-8-оксихинолина (**II**) и 5,7-дибром-8-оксихинолина (**III**) в $CHCl_3$ из водн. р-ров (pH 5,8—8,0 для **I**, 5,4—7,2 для **II** и 5,6—7,3 для **III**, отвечающие максимумам коэфф. распределения U(6+) между хлороформной и водн. фазами K_D = 85,20 и 16 соответственно) и колориметрич. его определения в полученном экстракте. Определены спектры поглощения р-ров, полученных экстракцией 0,2%-ными р-рами **I**, **II** и **III** из буферного р-ра с pH 6, содержащего и не содержащего U(6+). Измерения рекомендуется вести при 430, 420 и 420 *мμ* соответственно для **I**, **II** и **III**. Построены кривые зависимости полноты экстракции от pH водн. слоя при pH 2—12. Из сравнения максим. величин K_D сделан вывод, что наилучшим экстрагентом является р-р **I**. Для определения U(6+) 10 *мл* анализируемого р-ра забуферивают до нужного значения pH и встряхивают 6—8 мин. с 20 *мл* 1%-ного р-ра реактива в $CHCl_3$. Водн. слой дважды промывают 5 *мл* $CHCl_3$. Объединенные экстракты разбавляют $CHCl_3$ до 100 *мл* и фотометрируют в 1-*см* кюветах. Присутствие комплексообразователей (напр., тартрата) резко снижает полноту экстракции. Продолжительность выдержки экстракта, характер и интенсивность освещения в помещении на результаты измерений не влияют. Закон Бера выполняется при ⩽ ⩽ 0,03 *мг/мл* U(6+), чувствительность соответствует 0,003 *мг/мл* U(6+). В. М.

32772. **Применение периодата серебра для колориметрического определения следов марганца в едком натре. Ито, Хара, Хосино** (過ヨウ素酸銀によるカセイソーダ中の微量マンガンの比色定量法. 伊藤卓爾, 原桂一, 星野芳夫), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 6, 353—356 (япон.; рез. англ.)

Исследован ряд окислителей для колориметрич. определения следов Mn в едком натре по интенсивности окраски перманганата, получаемого окислением Mn (2+) в р-ре, подкисленном H_2SO_4. Установлено, что $AgJO_4$ в среде конц. H_2SO_4 является весьма эффективным окислителем: 10 γ Mn в 100 мл р-ра, в присутствии конц. H_2SO_4 определяют в течение 5 мин. с погрешностью ± 5%. Т. Б.

32773. **Быстрое определение марганца в железе и стали путем окисления персульфатом аммония и титрования тиосульфатом натрия. Мукояма, Оно, Сибата** (鉄鋼中のマンガン迅速定量方法として過硫酸アンモニウム酸化, チオ硫酸 ナトリウム滴定法の検討. 向山朝之, 小野倹子, 柴田篤), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 2, 80—84 (япон.; рез. англ.)

Разработан способ быстрого определения Mn в железе и стали путем окисления $(NH_4)_2S_2O_8$ и титрования

р-ром $Na_2S_2O_3$. Р-ция между $HMnO_4$ и $Na_2S_2O_3$ протекает при соотношении ~ 8 *М*: 5 *М*. 1/250 *М* (1 *г* $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ в 1 *л*) р-р $Na_2S_2O_3$ проверяют каждые 10 дней по стандартному Fe-Mn-р-ру или по стандартной стали. Навеску образца 0,2 *г*, содержащую 0,3—2 *мг* Mn, обрабатывают по методу Японского общества развития науки или методу JIS, р-р охлаждают ниже 35° и титруют стандартным р-ром, результаты хорошо воспроизводимы. Конечная точка титрования при использовании HNO_3 так же отчетлива, как и при арсенитном методе. Особенно отчетлив переход при употреблении смеси H_2SO_4 и HNO_3 и титровании при флуоресцентном освещении. Кол-во Mn, эквивалентное 1 *мл* стандартного р-ра, не зависит от конц-ии Mn. Содержание Mn также не влияет на процесс титрования. Титрованию не мешает присутствие 50% Ni и 0,5% Cu, < 0,25% Cr и < 3% Co. Стандартный р-р, применяемый в данном методе, не токсичен и его легче приготовить, чем другие стандартные р-ры. Л. Х.

32774. **Хроматографическое открытие на бумаге никеля и кобальта. Новый органический реактив на кобальт. Барилари, Унья-де-Карлетто** (Cromatografía en papel de níquel y cobalto. Un nuevo reactivo organico para el cobalto. Barilari Eduardo M., Uña de Carletto Maria A. de), Rev. Asoc. bioquím. argentina, 1955, **20**, № 99, 173—178 (исп.)

Для совместного открытия Ni^{2+} и Co^{2+} в присутствии других катионов применен метод восходящей хроматографии на бумаге ватман № 1. Р-ритель — смесь ацетон-конц. HCl-вода (98 : 1 : 1). Ni обнаруживают опрыскиванием 1%-ным спирт. р-ром диметилглиоксима, Co 2%-ным спирт. р-ром 5-этил-5-фенилбарбитуровой к-ты (люминал), дающей с Co фиолетовую окраску. Чувствительность р-ции на Co ⩾ 0,5 γ, R_f 0,29. Присутствие Cu^{2+}, Ag^{+}, Mn^{2+} и Fe^{3+} препятствует открытию, остальные катионы не мешают. Б. А.

32775. **β-Меркаптопропионовая кислота как реактив для колориметрического определения кобальта. Лайонс** (Beta-mercaptopropionic acid as colorimetric reagent for the determination of cobalt. Lyons Edward), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1813 (англ.)

При прибавлении к р-рам солей Co (2+) β-меркаптопропионовой к-ты (I) и NH_4OH р-ры окрашиваются в зеленый цвет. При ⩾2,5 γ/*мл* Co интенсивность окраски пропорциональна конц-ии Co. Зеленая окраска р-ров (особенно концентрированных) вскоре переходит в бурую; процесс ускоряется окислителями; в отсутствие Hg^{2+} и Au^{3+} прибавление щепотки $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$ до прибавления NH_4OH стабилизирует окраску. При взаимодействии I с р-рами солей Ni р-ры окрашиваются в темнокрасный цвет; в разб. р-рах в присутствии NH_4OH окраска исчезает. Для определения Co в присутствии эквивалентных кол-в Ni рекомендуется прибавлять на каждую каплю реактива 4—5 капель NH_4OH. При взаимодействии I с р-рами солей Pd при конц-ии > 1000 γ/*мл* образуется желтая окраска, менее концентрированные р-ры остаются бесцветными. Следующие ионы не дают с I характерных окрасок: Ag, Au^{3+}, Bi^{3+}, Ca, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Mg, Mn^{2+}, Pb^{2+}, Pt^{4+}, Rh^{2+}, Sn^{2+}, Th, Ti^{3+}, Zr; Cu^{2+} образует с I желтый осадок, растворяющийся в NH_4OH с образованием бесцветного р-ра. Т. Б.

32776. **Определение кобальта методом спектрофотометрии в ультрафиолетовой области. Лундквист, Маркл, Болц** (Ultraviolet spectrophotometric determination of cobalt. Lundquist Richard, Markle G. E., Boltz D. F.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1731—1733 (англ.)

Разработаны 2 спектрофотометрич. метода определения Co в виде комплексных соединений. 1) К р-ру пробы, содержащему 0,2—10 γ/*мл* Co^{2+} при pH 3,0—5,3 (устанавливают разб. р-рами $HClO_4$ и NH_4OH) добавляют 25 *мл* 44%-ного р-ра NH_4SCN, разбавляют до 50 *мл*, экстрагируют двумя порциями по 20 *мл* изоамилового спирта (I), насыщ. NH_4SCN; экстракт разбавляют при помощи I до 50 *мл*, измеряют поглощение при 312 *мμ* в спектрофотометре Бекмана DU с кварцевой кюветой длиной 1 *см* и водородной лампой, для сравнения употребляют I. Определению не мешает наличие (в γ/*мл*) $5Ni^{2+}$, 10 VO_3^- или Cu^{2+}, 25 Pb^{2+}, 50 JO_3^-, 75 Mn^{2+}, 100 MoO_4^{2-} Al^{3+}, Zn^{2+} или $HC_4H_4O_6^-$; мешают: Fe^{3+}, UO_2^{2+}, Cr^{3+}, $Fe(CN)_6^{4-}$, $Cr_2O_7^{2-}$, SnO_3^{2-}, $HC_6H_5O_7^{2-}$ и Ti^{4+}. 2) Пробу, содержащую 0,2—2 γ/*мл* Co^{2+} освобождают от Fe, для чего дважды экстрагируют равным объемом эфирного р-ра, полученного 2-кратным встряхиванием 100 *мл* эфира с двумя порциями (по 100 *мл*) 6 н. HCl; водн. слой кипятят, добавляют к смеси 10 *мл* р-ра лимоннокислого аммония [из 250 *г* лимонной к-ты в 60 *мл* воды и 250 *мл* NH_4OH (уд. в. 0,9)] и 10 *мл* воды, кипятят, добавляют 10 *мл* р-ра 1-нитрозо-2-нафтола (II), через 2 часа выпавший осадок экстрагируют тремя порциями (по 30 *мл*) $CHCl_3$, разбавляют $CHCl_3$ до 100 *мл*, замеряют поглощение при 317 *мμ* (pH р-ра 4,0—5,5). Для получения р-ра II 1 *г* его растворяют при кипячении в 200 *мл* воды, содержащей 10 *мл* 5 н. NaOH, фильтруют, р-р разбавляют до 1 *л*. Определению мешают Cu^{2+} и Fe^{2+}. Допустимо присутствие (в γ/*мл*) 5 Ti^{4+}, 10 Sn^{2+}, 20 VO_4^{3-}, 50 Pb^{2+} или Ni^{2+}, 150 Mn^{2+}. Т. А.

32777. **Количественное определение кобальта в сплавах. Грицюта С. Д.,** Сб. тр. Одесск. гидротехн. ин-та, 1953, № 4, 171—175

Хромокобальтовый сплав (0,5 *г*) растворяют в 30 *мл* разб. HNO_3 1 : 1. Выпаренный р-р переводят в 200-*мл* колбу, доводят до метки H_2O. К 5 *мл* р-ра прибавляют по 1 *мл* 2 н. винной и малоновой к-т, 1 *мл* насыщ. р-ра CH_3COONa, 1—2 капли 1 н. щелочи и нагревают 1—2 мин., затем добавляют 1 *мл* р-ра нитрозо-R-соли (0,2 *мг* в 100 *мл* воды), хорошо взбалтывают и через 3—5 мин. сравнивают цвет со шкалой, р-ры которой содержат такое же кол-во нитрозо-R-соли, как и испытуемый р-р. Точность метода составляет 0,1—0,5%. Продолжительность определения 10—15 мин. Б. Т.

32778. **Колориметрическое определение иридия при помощи *п*-нитрозодиметиланилина. Уэстленд, Бимиш** (Colorimetric determination of iridium with *p*-nitrosodimethylaniline. Westland A. D., Beamish F. E.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1776—1778 (англ.)

При взаимодействии Ir с *п*-нитрозодиметиланилином (I) в водно-спиртовом р-ре при нагревании при pH 7,2—7,3 образуется вишнево-красный комплекс. Получены спектры поглощения для р-ра I и р-ров комплекса Ir с I; измерения рекомендуется вести при 530 *мμ*. Построены кривые зависимости оптич. плотности (*A*) от pH р-ра при различных т-рах. При 70° *A* остается постоянной в интервале pH 6,7—7,5. Исследована зависимость *A* от pH при различной продолжительности нагревания пробы. Окраска развивается в течение 36 мин. при 70°. *A* уменьшается с ростом ионной силы р-ра. Кислые р-ры Ir (4 *мл*) в отсутствие нелетучих к-т осторожно выпаривают досуха с 2 *мл* 2%-ного р-ра NaCl, затем с 4 *мл* царской водки и трижды с небольшим кол-вом конц. HCl. Сухой остаток растворяют в миним. кол-ве воды, прибавляют 2 *мл* реактива (150 *мг* I в 10 *мл* 95%-ной C_2H_5OH) и 2 *мл* буферного р-ра (10 *г* Na_2HPO_4 и 4,1 *г* KH_2PO_4 в 100 *мл* р-ра) и разбавляют до 8 *мл*; р-р нагревают 40 мин. при 70°, охлаждают, разбавляют до 10 *мл* при помощи 6 н.

HCl и колориметрируют. В присутствии большого кол-ва нелетучих к-т Ir соосаждают с $Ni(OH)_2$ в качестве носителя при pH 6,7—7,5. Ni удаляют при пропускании р-ра через катионообменную смолу. Описанным методом определяют 1,5—10 γ/*мл* Ir с высокой степенью точности, но р-ция не специфична в присутствии металлов группы Pt. *n*-Нитрозодифениланилин и *n*-нитрозодиэтиланилин интенсивно окрашенного комплекса с Ir не образуют. В. М.

32779. Спектрофотометрическое определение родия при помощи хлорида двухвалентного олова. Одновременное определение родия и платины. Эрс, Тафли, Форрестер (Spectrophotometric determination of rhodium with tin (II) chloride. Simultaneous determination of rhodium and platinum. Ayres Gilbert H., Tuffly Bartholomew L., Forrester John S.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1742—1744 (англ.)

К исследуемой пробе, содержащей 4—20 γ/*мл* Rh, добавляют 10 *мл* конц. HCl и 10 *мл* 1 *M* $SnCl_2$ (в 2,5 *M* HCl), разбавляют до 30 *мл*, кипятят 10 мин., добавляют еще 10 *мл* 1 *M* $SnCl_2$ и разбавляют до 100 *мл*; замеряют поглощение на спектрофотометре Бекмана DU при 475 *мμ* в кварцевой кювете длиной 1 *см*, для сравнения употребляют смесь реактивов. При наличии Cr^{3+}, Os^{4+}, Ru^{3+} и анионов летучих к-т пробу до анализа упаривают досуха с $HClO_4$ и избытком Cl^-. Удаляют также Au (Lebner V., Kao C. H., J. Phys. Chem., 1926, **30**, 126) и Pd (Ayres G. H., Tuffly B. L., Analyt. Chem., 1952, **24**, 949), Для удаления >1 γ/*мл* Pt пробу многократно извлекают $CH_3COOC_5H_{11}$. Определению не мешает наличие (в γ/*мл*) 50 Fe^{3+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, 75 J^-, 200 NO_3^-, 450 Ir (4+), 2500 Ni^{2+}, $1 \cdot 10^4$ SO_4^{2-} и $1{,}5 \cdot 10^4$ Br^-. При совместном определении Rh и Pt замеряют суммарное поглощение при 403 и 475 *мμ* — A_{403} и A_{475}; конц-ии Rh и Pt находят из ур-ний: $c_{Rh} = (a_4A_{475} - a_2A_{403}) / (a_1a_4 - a_2a_3)$ и $c_{Pt} = (a_1A_{403} - a_3A_{475}) / (a_1a_4 - a_2a_3)$, где a_1 и a_2 — уд. поглощения Rh и Pt при 475 *мμ*; a_3 и a_4 — соответственно уд. поглощения при 403 *мμ*. Погрешность определения Rh 1,1%, Pt 1%. Т. А.

32780. К вопросу определения карбонатной углекислоты в грунтах и почвах. Храмов В. П., Колосова В. С., Уч. зап. Саратовск. ун-та, 1955, **42**, 121—123

Кальциметр упрощенной конструкции состоит из конич. колбы емк. 250 *мл* (К), капельной воронки (КВ) и отводной трубки (ОТ), конец которой опущен в пробирку (П) с H_2SO_4. Для отвода CO_2 в резиновую пробку пробирки вставляют тонкую стеклянную трубку. В КВ наливают 50 *мл* HCl (1 : 2), а в П H_2SO_4 (уд. в. 1,84) в таком кол-ве, чтобы кончик ОТ был лишь немного погружен в к-ту. Прибор собирают и взвешивают на технич. весах. Помещают в К ~ 50 *г* грунта и снова взвешивают. Прибавляют из КВ HCl с такой скоростью, чтобы скорость выделения CO_2 не превышала 2 пузырьков в 1 сек. По замедлении р-ции прибор нагревают 5 мин. при 70—80° так, чтобы скорость выделения газа не изменилась. Прибор охлаждают, продувают воздухом из резиновой груши для удаления CO_2 и взвешивают. Абс. расхождение с результатами весового метода 0,2—0,1%. Анализ продолжается ~ 30 мин. и применим для массовых анализов в полевых условиях. В присутствии S^{2-} метод непригоден. В. К.

32781. Быстрое определение двуокиси углерода в силикатных породах. Шапиро, Браннок (Rapid determination of carbon dioxide in silicate rocks. Shapiro Leonard, Brannock W. W. Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1796—1797 (англ.)

Для определения ⩽ 2% CO_2 в породах применяют прибор, состоящий из пробирки боросиликатного стекла (18×150 *мм*) с боковой трубкой (в нижней части пробирки) длиной 200 *мм* и внешним диам. 10 *мм*, верхний конец трубки запаян. Навеску измельченной породы 1 *г* помещают на дно пробирки, добавляют 2 *мл* 3%-ного р-ра $HgCl_2$ (для устранения влияния металлич. Fe) и масло SAEN10 (с добавкой антипенообразователя) до соответствующей метки на пробирке (110 *мм* от дна). Прибор поворачивают таким образом, чтобы масло вытеснило весь воздух из боковой трубки, затем устанавливают его так, чтобы боковой отросток занял вертикальное положение. В пробирку добавляют 2 *мл* разб. HCl (1 : 1) и нагревают нижнюю часть пробирки до кипения водн. фазы; кипятят 2,5 мин., прекращают нагревание и внешнюю часть трубки охлаждают струей воды (15—25°) 15 сек. По шкале, нанесенной на трубке, отмечают процентное содержание CO_2 в исследуемом образце. Трубку прибора предварительно калибруют по навескам стандартного образца. Описанный метод дает такие же результаты, как и общепринятые. Продолжительность определения ~ 5 мин. Е. А.

32782. Применение высокочастотного индукционного нагрева для определения общего содержания углерода в чугуне и других железных сплавах. Кларк, Ру (The application of radio-frequency induction heating to the determination of total carbon in cast iron and other ferrous alloys. Clarke W. E., Rew R.), J. Res. and Develop. Brit. C. I. R. A., 1955, **6**, № 2, 60—69 (англ.)

Аппаратура состоит из ВЧ-генератора и силовой установки. Приведены электрич. схемы. Сожжение ведут в тугоплавких фарфоровых трубках 25,4×2,22 *см*, выходные концы которых соединены с прозрачными кварцевыми трубками 21,59×1,9 *см*, нагреваемыми до 800°. Пробу (1—2 *г*) помещают в закрытые тигли, смешивают с флюсом (0,5—2 *г*) и нагревают в токе O_2. Произведен анализ чугуна, железа и его сплавов в виде порошка, тонкой и грубой стружки, а также твердых образцов. В качестве флюсов применяли: Sn, Sn-фольгу, алунд, Mg-стружку, Fe-стружку и Pb_3O_4. Нагрев вели от 2 до 10 мин. При одновременном анализе двух образцов рекомендуется прогреть пробу перед подачей O_2 и пропускать O_2 со скоростью 500 *мл/мин*. Продолжительность определения C 5 мин. Н. М.

32783. Определение малых количеств аммиака в газовых смесях. Кауко, Дёгер (Die Bestimmung von kleinen Mengen Ammoniak in Gasgemischen. Kauko Yrjö, Döger Saadet), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 8, 209 (нем.)

При пропускании газовой смеси, содержащей NH_3, через р-р NH_4Cl устанавливается равновесие между содержанием NH_3 в жидкой и газовой фазе. Для скорейшего достижения равновесия сначала пропускают воздух через 0,1 *M* р-р NH_4Cl при 25° до pH 6, а затем вводят через один и тот же капилляр газ и р-р и измеряют величину pH. Для анализа достаточно ~ 0,4 *мл* р-ра NH_4Cl и 0,7 *л* газа. Определение продолжается 30 мин. Погрешность измерения ± 2,3% при Δ pH = ± 0,01. Давление NH_3 рассчитывают по ур-нию: $\lg P_{NH_3} = pH - 11{,}11$. Т. Л

32784. Исследование фосфатов в аналитических целях. I. Новый объемный метод определения пиро- и ортофосфатов. Като, Хагивара, Синодзава, Цукада(燐酸鹽の分析化學的研究 (第1報) Pyro-, Ortho- 燐酸鹽の新容量法. 加藤多喜雄, 萩原善次,篠澤亮二郎, 塚田尚吾),分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 2, 84—88 (япон.; рез. англ.)

Предложен новый метод объемного определения пирофосфата, основанный на образовании комплекса и обладающий преимуществами по сравнению с другими методами. Погрешность определения не превышает

погрешности обычных объемных методов; введение эмпирич. фактора не необходимо. Колич. осаждение пирофосфата Zn происходит в интервале pH 3,8—3,9. Р-ции контролировали потенциометрически. Для определения пирофосфата применен объемный метод, основанный на получении комплекса с комплексоном III. Л. Х.

32785. Колориметрическое определение фосфора при помощи модифицированного фосфорно-молибдатного метода. Бернхарт, Рит (Colorimetric determination of phosphorus by modified phosphomolybdate method. Bernhart D. N., Wreath A. R.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 3, 440—441 (англ.)

Для определения свободной P_2O_5 в органич. фосфатах навеску 1 *г* растворяют в ацетоне и разбавляют ацетоном до 100 *мл*. К 5 *мл* аликвотной порции р-ра прибавляют 2 *мл* р-ра молибдата аммония (18,8 *г* х. ч. молибдата аммония растворяют в 300 *мл* воды, добавляют 150 *мл* 98%-ной H_2SO_4, по охлаждении разбавляют до 500 *мл*), разбавляют ацетоном до 25 *мл*. Колориметр устанавливают на нуль при 430 *мμ* по смеси реактивов. Измеряют оптич. плотность р-ра образца и вычисляют содержание свободной P_2O_5 по калибровочной кривой, построенной по р-рам, содержащим указанные кол-ва реактивов и 0; 1; 2 и 3 *мл* стандартного р-ра фосфата В (1,9157 *г* KH_2PO_4 сушат при 105° в течение 1 часа, растворяют в воде и разбавляют до 1 *л* (р-р А); 1 *мл* р-ра А содержит 1 *мг* P_2O_5; 10 *мл* этого р-ра разбавляют до 100 *мл* и получают стандартный р-р В, 1 *мл* которого содержит 0,1 *мг* P_2O_5). Для определения P_2O_5 в полифосфатах (пиро-, триполи-, мета-) навеску 1 *г* растворяют в воде и разбавляют до 100 *мл*. К 1 *мл* аликвотной порции добавляют 2 *мл* р-ра молибдата аммония и 10 *мл* ацетона, разбавляют до 25 *мл* водой и колориметрируют. Для определения общего содержания P_2O_5 в неорганич. фосфатах навеску 0,5 *г* обрабатывают 10 *мл* $HClO_4$ (если образец представляет собой ортофосфат, его разбавляют до 100 *мл*, добавляют 10 *мл* $HClO_4$ и кипятят 5 мин.). Остаток разбавляют до 500 *мл*, отбирают аликвотную порцию, содержащую 1,5—2,5 *мг* P_2O_5, добавляют 10 *мл* р-ра молибдата аммония и 25 *мл* ацетона, разбавляют водой до 50 *мл* и колориметрируют. Калибровочную кривую строят по 0; 1; 2 и 3 *мл* р-ра А. Для определения общего содержания P_2O_5 в органич. фосфатах навеску 50—100 *г* окисляют в полумикробомбе Парра или обработкой навески 0,5 *г* смесью 25 *мл* HNO_3 и 10 *мл* $HClO_4$ (последний способ употребляют в том случае, если Р связан с С через О), разбавляют, отбирают аликвотную порцию, содержащую 1,5—2,5 *мг* P_2O_5, и продолжают анализ, как указано выше. Т. Л.

32786. Спектрофотометрическое определение фосфора в форме молибденованадиевофосфорной кислоты. Куинлан, Де-Сеза (Spectrophotometric determination of phosphorus as molybdovanadophosphoric acid. Quinlan Kenneth P., De-Sesa Mishael A.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 10, 1626—1629 (англ.)

Навеску, содержащую 0,3—2 *мг* P_2O_5, растворяют в 5—10 *мл* HF, добавляют 5 *мл* 70%-ной $HClO_4$, упаривают до густых паров $HClO_4$ и отфильтровывают остаток. Если Р находится в форме растворенного в-ва, то р-р нейтрализуют по фенолфталеину конц. NaOH или $HClO_4$, добавляют 5 *мл* 70%-ной $HClO_4$ и упаривают до густых паров $HClO_4$. К дымящемуся р-ру добавляют ~ 1 *г* NaCl. При наличии красных паров CrO_2Cl_2 удаляют Cr кипячением при периодич. добавлении по 1 *г* NaCl до прекращения выделения CrO_2Cl_2. К р-ру добавляют 10 *мл* 0,02 *М* р-ра V(5+) (1,17 *г* NH_4VO_3 растворяют в 400 *мл* воды, добавляют 25 *мл* 8 *М* $HClO_4$ и разбавляют до 500 *мл*), 20 *мл* 0,2 *М* р-ра Mo (6+) (35,3 *г* $(NH_4)_2MoO_4 \cdot 4H_2O$ растворяют в воде и разбавляют до 1 *л*), разбавляют до 100 *мл* и через 15 мин. фотометрируют при 400 *мμ* в 1-*см* кювете, употребляя для сравнения смесь реактивов. Погрешность 1—2%. Б. З.

32787. Определение фосфатов в паре (экспресс-метод). **Паршутина М. В.**, Наладочные и эксперим. работы ОРГРЭС, 1955, вып. 11, 34—36

Фосфаты определяют по интенсивности синей окраски фосфорномолибденового комплекса, экстрагируемого из воды C_4H_9OH или *изо*-$C_5H_{11}OH$. Определение производят в пределах: 0,02—0,1 *мг/л* PO_4^{3-} с интервалом 0,02 и 0,1—0,5 *мг/л* PO_4^{3-} с интервалом в 0,1. В ряд пробирок из бесцветного стекла вносят по 10 *мл* пробы конденсата пара, затем по 10 *мл* 2%-ного р-ра $(NH_4)_2MoO_4$ в 1 н. HCl; пробирки встряхивают, через 5 мин. прибавляют 5 капель 1%-ного р-ра $SnCl_2$ и экстрагируют комплекс из водн. р-ра 3 *мл* C_4H_9OH встряхиванием в закрытых пробирках. Аналогично поступают со стандартными р-рами и сравнивают окраски на белом фоне. Чувствительность метода соответствует 0,02 *мг/л* PO_4^{3-}. Присутствие соединений Si не мешает. Кислотность среды должна составлять 0,5 н. по HCl. В. К.

32788. Определение фосфатов в котловой воде. Гапченко М. В., Науч. тр. Одесск. высш. мореход. уч-ща, 1955, вып. 1, 150—153

При определении P_2O_5 молибдено-оловянным методом для приготовления шкалы эталонов рекомендуется употреблять твердый коллоидный р-р $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ в сухом желатиновом слое фотопластинки, вполне заменяющий натуральную шкалу и служащий продолжительное время. Фотопластинки обрабатывают при красном свете 20%-ным р-ром $Na_2S_2O_3$ с добавкой NH_4Cl до полного удаления AgBr, промывают, погружают на 5, 10, 15, 20, 25 мин. в 2%-ный р-р $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и снова промывают 3 раза декантацией водой. Затем их обрабатывают 10—15 мин. в 2%-ном р-ре $K_4[Fe(CN)_6]$ до прекращения усиления окраски, промывают и сушат. Необходима стандартизация пластинок по натуральной шкале. В. К.

32789. Цериметрическое определение гипофосфита. Састри, Калидас (Cerimetric determination of hypophosphite. Sastri M. N., Kalidas Ch.), Recueil trav. chim., 1955, **74**, № 8—9, 1045—1048 (англ.)

Цериметрическое определение $H_2PO_2^-$ с обратным титрованием избытка $Ce(SO_4)_2$ р-ром соли Мора с ферроином (0,025 *М* р-р) в качестве индикатора в 1,5—2 н. по H_2SO_4 р-ре требует продолжительного нагрева на водяной бане (>60 мин.) для полноты р-ции $4Ce^{4+} + H_2PO_2^- + H_2O \rightarrow H_2PO_4^- + 4Ce^{3+} + 4H^+$. Установлено, что добавление 2 *мл* 5%-ного р-ра Ag_2SO_4 в конц. H_2SO_4 (Ag_2SO_4 служит катализатором) значительно ускоряет р-цию, сокращая продолжительность нагрева до ~20 мин. Применение Ag_2SO_4 в качестве катализатора ускоряет также определение $H_2PO_2^-$ в присутствии PO_3^{3-} (РЖХим, 1955, 23979) и дает более точные результаты. В присутствии NO_3^- результаты несколько занижены из-за частичного окисления $H_2PO_2^-$ нитратом. Б. З.

32790. Определение кислорода. Этерен (Sauerstoff-Bestimmung. Oeteren H. van), Lab-Praxis, 1954, **6**, № 8, 86 (нем.)

Для определения кислорода (I) в термически дегазированной воде (кипячением при пониженном или повышенном давлении) по методу Клута используют 300 *мл*

(еще лучше 500 *мл*) **охлажд.** до 20° воды. Кол-во реактивов должно быть минимальным: 1 *мл* р-ра NaOH и $MnCl_2$ и 5 *мл* HCl. Прибавление HCl следует производить возможно быстрее. Необходимо избегать попадания в пробу воздушных пузырьков. При определении **I** в химически дегазированной воде (прибавлением Na_2SO_3) отбор пробы производят вышеописанным способом. Прибавляют 1 *мл* р-ра NaOH (без KJ) и 1 *мл* р-ра $MnCl_2$. Выпавший слизевидный осадок переводят в устойчивый к окислению мелкозернистый осадок путем встряхивания с 2—3 *г* $KHCO_3$. Отфильтрованный осадок (после прокалывания фильтра) смывают водой в колбу, добавляют 10 *мл* конц. HCl, несколько кристаллов KJ и титруют в присутствии крахмала 0,01 н. $Na_2S_2O_3$. Метод Альстерберга применяют для определения незначительных кол-в растворенного **I**. Метод основан на разложении присутствующих в пробе и способных реагировать с **I** в-в при помощи р-ра $KBrO_3$-KBr. Избыток Br_2 связывают салицилатом Na и далее ведут анализ по методу Винклера. Результат контрольного опыта учитывают при математич. расчете содержания **I** в пробе. Г. П.

32791. **Комплексометрическое определение сульфида. Кивало** (Complexometric determination of sulfide. Kivalo Pekka), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1809 (англ.)

Комплексометрический метод определения S^{2-} основан на том, что р-р сульфида щел. металла количественно реагирует с нейтр. или слабокислым р-ром $Cu(ClO_4)_2$ с образованием CuS; избыток Cu^{2+} оттитровывают комплексоном III. К 25 *мл* 0,05 *M* р-ра $Cu(ClO_4)_2$ и 15 *мл* ацетатного буферного р-ра (0,67 *M* CH_3COOH + + 0,33 *M* CH_3COONa) прибавляют при постоянном перемешивании р-р Na_2S (10—40 *мл* ~ 0,02 *M* р-ра). Осадок CuS отфильтровывают, промывают 20—30 *мл* горячей воды. К фильтрату добавляют несколько *мл* 1 *M* NH_4OH (до получения прозрачного р-ра), разбавляют до 100—120 *мл*, добавляют 3—6 капель р-ра мурексида и титруют 0,05 *M* р-ром комплексона III до перехода окраски р-ра в красновато-фиолетовую. Точность метода вполне удовлетворительная. Т. Б.

32792. **Титрование элементарной серы растворами цианида натрия. Скуг, Бартлетт** (Titration of elemental sulfur with solutions of sodium cyanide. Skoog D. A., Bartlett J. K.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 3, 369—371 (англ.)

Для стандартизации р-ра NaCN по элементарной сере ~ 0,16 *г* перекристаллизованной S растворяют в 400 *мл* ацетона при нагревании с обратным холодильником, охлаждают и разбавляют ацетоном до 500 *мл*. К 100 *мл* аликвотной порции добавляют ~ 20 *мл* воды, доводят р-р до начала кипения, добавляют 3—4 капли 1%-ного р-ра бромкрезолового пурпурного и титруют р-ром NaCN (2,4 *г* NaCN растворяют в 200 *мл* воды и разбавляют изопропиловым спиртом до ~ 1 *л*) до отчетливой голубовато-пурпурной окраски. Р-р снова нагревают (окраска индикатора изменяется в желто-зеленую) и продолжают нагревание до тех пор, пока окраска не изменится в неисчезающую голубовато-пурпурную (вблизи конечной точки р-ция продолжается 20—30 сек.). Для определения S в ацетоновом экстракте к аликвотной порции р-ра, содержащего 10—80 *мг* элементарной S, добавляют воду в кол-ве, соответствующем ~ 1/5 присутствующего ацетона, доводят до кипения, добавляют 3—4 капли вышеуказанного индикатора и титруют, как описано выше, для установки титра р-ра NaCN по элементарной S. Кол-во S вычисляют по ф-ле: $Z = aF \cdot 32{,}07$, где *a* — кол-во р-ра NaCN (в *мл*), *F* — формальная конц-ия р-ра NaCN. Для получения элементарной S для стандартизации р-ра NaCN серный цвет перекристаллизовывают один раз из CS_2, сушат при 60° и хранят над $Mg(ClO_4)_2$. Средняя относительная погрешность 0,2%, средняя квадратичная погрешность 0,3%. Т. Л.

32793. **Иодометрическое определение общей серы в пиритах. Шиндылек** (Jodometrické stanovení veškeré síry v pyritech. Šindýlek V.), Chem. průmysl, 1955, 5, № 10, 433—435 (чеш.)

Навеску 0,1 *г* пирита смешивают с 5-кратным колвом Zn-пыли, покрывают слоями 0,5 *г* Zn-пыли и 0,1 *г* $NaHCO_3$ или смеси $NaHCO_3$-Na_2CO_3 (1 : 1), нагревают в колбе на газовом пламени и горячую колбу помещают в воду (20 *мл*). Полученный р-р (вместе с осколками колбы) медленно разлагают к-той без доступа воздуха и после добавления всего кол-ва к-ты кипятят 3 мин.; выделяющийся H_2S поглощают 50 *мл* 0,1 н. р-ра I_2 (последовательно в двух поглотителях, за которыми установлен поглотитель с 5—10 *мл* 0,1 н. $Na_2S_2O_3$). В объединенном р-ре из всех трех поглотителей определяют J_2. Погрешность 0,3%. Продолжительность определения 30 мин. Т. А.

32794. **Спектрофотометрическое определение тетратионата. Ницел, Де-Сеза** (Spectrophotometric determination of tetrathionate. Nietzel Oscar A., Desesa Michael A.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1839—1841 (англ.)

Тетратионат реагирует в щел. среде с CN^- по ур-нию $S_4O_6^{2-} + 3CN^- + H_2O = S_2O_3^{2-} + SO_4^{2-} + 2HCN + SCN^-$. Образующийся (в эквивалентном тетратионату кол-ве) SCN^- определяют спектрографически в виде комплекса с Fe^{3+}. Изучено влияние ряда факторов (pH, конц-ии р-ра Fe^{3+}, т-ры, времени и др.) на точность и чувствительность определения малых кол-в $S_4O_6^{2-}$. Предложен следующий метод: р-р, содержащий 0,05—5 *мг* $S_4O_6^{2-}$ ($\leqslant$25 *мл*), пропускают через 15 *мл* амберлита IR-120 в H-форме. Вытекающий р-р собирают, колонку промывают 15 *мл* воды. Полученный р-р нейтрализуют по фенолфталеину разб. NH_4OH (1 : 10), добавляют 5 *мл* 5%-ного р-ра NaCN, через 15 мин. добавляют 10 *мл* разб. HNO_3 (1 : 1). Добавляют 5 *мл* 2 *M* $Fe(NO_3)_3$, разбавляют до 100 *мл*, перемешивают, порцию р-ра вносят в кювету спектрофотометра и фотометрируют при 460 *мμ*. Средняя погрешность ±1%. Т. Б.

32795. **Определение серы в углеродистой стали. Белчер, Гиббонс, Уэст** (The determination of sulphur in plain carbon steel. Belcher R., Gibbons D., West T. S.), Analyst, 1955, **80**, № 955, 751—754 (англ.)

Навеску 5 *г* стали и 0,1 *г* KNO_3 растворяют в смеси 35 *мл* конц. HNO_3 + 25 *мл* конц. HCl, р-р выпаривают и остаток выдерживают 30 мин. при 300°. Затем остаток растворяют в 40 *мл* конц. HCl и после добавления 10 *мл* конц. HCl экстрагируют Fe 200 *мл* изоамилацетата. Органич. слой промывают 20 *мл* конц. HCl и объединяют оба водн. слоя. Р-р выпаривают досуха и нагревают остаток 10 мин. Затем остаток растворяют в ~50 *мл* воды, подкисляют 1—2 *мл* 8 н. HCl, нагревают до кипения и добавляют 2 *мл* 20%-ного р-ра $BaCl_2$. Через 2 часа $BaSO_4$ отфильтровывают, к осадку добавляют 2-кратный избыток 0,02 *M* р-ра комплексона III и 5 *мл* 9 *M* NH_4OH. Смесь кипятят 5—10 мин. и после охлаждения титруют 0,01 *M* р-ром $MgCl_2$ в присутствии 10—12 капель индикатора 0,5%-ного спирт. р-ра солохром черного до перехода окраски в красную. 1 *мл* 0,02 *M* р-ра комплексона III эквивалентен 0,6412 *мг* S. Проверка метода на стали разных марок дала удовлетворительные результаты. Л. А.

32796. **Определение хлора или двуокиси хлора в разбавленных водных растворах, содержащих окислительные ионы. Шерман, Стрикленд** (Determination of chlorine or chlorine dioxide in dilute

aqueous solutions contaning oxidizing ions. Sherman M. I., Strickland J. D. H.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1778—1779 (англ.)

К 10 *мл* CCl_4, предварительно освобожденного от в-в, способных окисляться хлором путем встряхивания с 2—3 *мл* насыщ. хлорной воды на 1 *л* CCl_4, добавляют 5 *мл* 5 *M* HCl и 5 *мл* исследуемого р-ра, встряхивают 1—2 мин., через 1 мин. отделяют органич. слой и фотометрируют в кварцевой кювете длиной 1 *см* в течение $\leqslant$30 сек. при 3270 А, употребляя для сравнения воду. Параллельно фотометрируют р-р контрольной пробы, применяя 5 *мл* р-ра, аналогичного исследуемому, но не содержащего Cl_2; чувствительность соответствует 1—12 *мл* Cl_2 в 5 *мл* р-ра. При содержании $Cl_2 < 3,5$ *мг* в 5 *мл* р-ра строят калибровочную кривую, при более высоком содержании Cl_2 зависимость поглощения от конц-ии прямолинейна. ClO_2 определяют аналогично, применяя при содержании $ClO_2 < 1,5$ *мг/мл* 1 *мл* пробы, 5 *мл* 5 *M* HCl и 15 *мл* CCl_4; при большей конц-ии ClO_2 на 1 *мл* пробы берут 50 *мл* CCl_4; фотометрируют при 3550 А, при любых конц-иях ClO_2 строят калибровочную кривую; чувствительность соответствует 0,1—5 *мг/мл* 0,1 н. Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ce^{4+}, Sb^{5+}, $Cr_2O_7^{2-}$ не мешают определению. Исследуемые р-ры не должны подвергаться действию прямого солнечного света. Т. А.

32797. Колориметрическое определение хлоридов при помощи ионного обмена. Ламберт, Ясуда (Colorimetric determination of chloride ion via ion exchange. Lambert Jack L., Yasuda Stanley K.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 3, 444—446 (англ.)

Метод определения 0—180 γ/*мл* Cl^- основан на обмене ионами JO_3^- с гранулированным $AgJO_3$ и последующем взаимодействии JO_3^- с реактивом, состоящим из CdJ_2 и линейного крахмала, с образованием голубого комплекса, оптич. плотность которого при 615 *мμ* пропорциональна конц-ии Cl^-. Для приготовления колонки $AgJO_3$ (100—200 меш) бюретку с тампоном из стеклянной ваты возле крана наполняют водой, вносят суспензию гранулированного $AgJO_3$ до высоты слоя 6 *см*. Вторым тампоном из стеклянной ваты закрывают верхний конец бюретки. Колонку дважды промывают анализируемым р-ром, затем бюретку наполняют этим р-ром до нулевой метки и спускают 10 *мл* р-ра со скоростью ~ 80 капель в 1 мин. Следующие 10 *мл* вытекающего р-ра разбавляют до 100 *мл* и перемешивают; аликвотную порцию 10 *мл* разбавляют до 250 *мл*. К 20 *мл* полученного р-ра добавляют 1 *мл* 1 н. HCl и 1 *мл* р-ра CdJ_2-линейный крахмал (11 *г* CdJ_2 и 2,5 *г* дважды перекристаллизованного картофельного крахмала на 1 *л* р-ра) через 5 мин. спектрофотометрируют в спектрофотометре Бекмана, модель DU, при 615 *мм* с 10-*мм* кюветой. Для построения калибровочной кривой применяют р-р NaCl (200 γ/*мл*). Т. Л.

32798. Метод анализа известковых растворов. Эррера, Суарес (Método para análisis de morteros de cal grasa. Herrera M., Suárez R.), Bol. Fac. ingr. y agrimensura Montevideo, 1955, **6**, № 8, 239—243 (исп.)

Описан метод определения CaO и потерь при прокаливании в известковых строительных р-рах, мало отличающийся от общепринятого. Б. А.

32799. Замечание об определении окиси или гидрата окиси кальция в извести или силикатных продуктах. Верма, Бхучар, Тхераттил, Шарма. (A note on the determination of calcium oxide or hydroxide in lime and silicate products. Verma M. R., Bhuchar V. M., Therattil K. J., Miss. Sharma S. S.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (B—C) 14, № 4 B192—B193 (англ.)

При определении свободной CaO в технич. извести и силикатных продуктах титрование Ca^{2+} минер. к-тами после экстрагирования свободного CaO р-ром сахара или спиртами дает заниженные результаты. Установлено, что титрование Ca^{2+} в экстракте комплексоном III с эрнохром черным Т в качестве индикатора дает значительно более точные результаты. Б. З.

32800. Новые достижения в аналитической химии силикатных материалов. Беннетт (Recent advances in the analytical chemistry of silicate materials. Bennett H.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1955, **54**, № 6, 319—332 (англ.)

Обзор опубликованных в литературе весовых и объемных методов определения кремневой к-ты, Al, Ca, Mg, Na и K, колориметрич. методов определения Fe, Ti, Mn и P, пламенно-фотометрических способов определения Na, K и Ca, спектрофотометрич. методов определения следовых примесей различных элементов в силикатных материалах. Кратко описано применение хроматографич. методов для отделения фосфорной к-ты от различных катионов с целью ее последующего алкалиметрич. определения. Затронут вопрос о стандартизации и точности методов анализа силикатных материалов. Библ. 21 назв. Н. П.

32801. Полевой метод определения растворимых в растворе цитрата аммония тяжелых металлов в почвах и аллювие. Блум (A field method for the determination of ammonium citrate-soluble heavy metals in soils and alluvium. Bloom Harold), Econ. Geol., 1955, **50**, № 5, 533—541 (англ.)

Ложку тонкоизмельченного образца помещают в 25-*мл* стеклянный цилиндр с притертой пробкой. Добавляют 5 *мл* р-ра А (25 *г* цитрата аммония и 4 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ растворяют в 300 *мл* воды, добавляют конц. NH_4OH до pH ~ 8,5 и разбавляют до 500 *мл*; тяжелые металлы удаляют экстракцией 0,01%-ным р-ром дитизона и водн. р-р промывают $CHCl_3$), 1 *мл* 0,003%-ного р-ра дитизона (I) в ксилоле и встряхивают 5 сек. Через 30 сек. наблюдают окраску верхнего слоя; при зеленой, зеленовато-синей, синей или синевато-пурпурной окраске этого слоя кол-во 0,003%-ного р-ра I в ксилоле, необходимое для связывания тяжелых металлов, составляет соответственно 0; 0,5; 1 и 1,5 *мл*. При окраске ксилольного слоя от пурпурной до красной титруют р-ром I порциями по ~ 1 *мл*, встряхивая в течение 3 сек. после каждого добавления р-ра I до синевато-пурпурной окраски. Объем р-ра I является показателем содержания тяжелого металла. Для идентификации преобладающего металла используют следующие р-ции. 1. В цилиндр, содержащий образец добавляют 3 капли 5%-ного р-ра KCN, 1 *мл* р-ра А, 1 *мл* 0,003%-ного р-ра I в ксилоле и взбалтывают 5 сек. В присутствии Pb окраска верхнего слоя не меняется. 2. В цилиндр с 1 *г* образца добавляют 1 *мл* р-ра I и 0,5 *мл* р-ра А и взбалтывают 5 сек. Коричневая окраска ксилольного слоя указывает на преобладание Cu. 3. В отсутствие Pb и Cu считается, что исходная окраска обусловлена Zn. Б. Т.

32802. К вопросу о фазовом анализе оловянных шлаков. Филин Н. А., Мамонтов Н. Ф. Тр. Всес. науч. инж.-техн. о-ва металлургов, 1954, **2**, 199—203

Описан фазовый анализ Sn-шлаков с определением суммы металлич. и сульфидного Sn путем хлорирования шлака газообразным Cl_2 при 100—110°. Металлич. и сульфидное Sn при этом хлорируется практически полностью и отгоняется в форме $SnCl_4$, а окисленное Sn остается в шлаке. Остаток после отгонки восстанавливают избытком угля при 950—1000°, вновь хлорируют и отгоняют $SnCl_4$. Последний улавливают в U-образной трубке с расширениями и затем в сосудах с р-ром HCl. Б. З.

32803. **Химический анализ титансодержащих шлаков. Деликадо-Мартинес** (Análisis químico de escorias titaníferas. Delicado Martinez Felipe), Metalurgia y electr., 1955, **19**, № 216, 49—54 (исп.)

При анализе титансодержащих шлаков употребляют 4 навески: в первой определяют SiO_2, Ti и Fe, во второй сумму $TiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 + P_2O_5$, в третьей MnO, CaO и MgO и в четвертой S и P. Отдельные определения производят обычными методами. Б. А.

32804. **Анализ никелевых сплавов для оксидных катодов. Сообщение 2. Определение марганца. Эккерт** (Analyse von Nickellegierungen für Oxydkathoden. 2. Mitteilung: Bestimmung des Mangans. Eckert G.), Z. analyt Chem., 1955, **148**, № 1, 14—20 (нем.)

Из хлороформного р-ра, содержащего карбаматы тяжелых металлов (после отделения Mg), Mn количественно вытесняют в водн. фазу действием $(CH_3COO)_2Zn$ при pH 5,2. Объединенные хлороформные вытяжки встряхивают в делительной воронке в течение 5 мин. со смесью из 10 *мл* 10%-ного р-ра $Zn(CH_3COO)_2$ и 2 *мл* ацетатного буферного р-ра (470 *мл* 15 н. NH_4OH + +430 *мл* лед. CH_3COOH разбавляют до 1 *л*), повторяя эту операцию 2 раза. Водн. вытяжки объединяют, приливают 1 *мл* 2 *М* винной к-ты и доводят до кипения. Охлаждают, добавляют конц. NH_4OH до растворения выпавшего $Zn(OH)_2$ и приливают в указанной последовательности 2 *мл* 10%-ного р-ра KCN, 1 *мл* 1%-ного р-ра $NH_2OH \cdot HCl$, 2 *мл* р-ра формальдоксима (10 *г* параформальдегида и 22 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ растворяют при слабом нагревании и взбалтывании в 100 *мл* воды) и 5 *мл* конц. NH_4OH, разбавляют до 50 *мл* и через 5 мин. фотометрируют в фотоколориметре Ланге с фильтром BG5. Закон Бера выполняется в пределах 5—25 γ Mn в 50 *мл* р-ра. Определение можно вести в присутствии избытка Zn. При содержании 0,005—0,1% Mn в навесках 100—20 *мг* средняя погрешность $\pm$ 0,5%. Сообщение 1 см. РЖХим 1956, 29377. О. Б.

32805. **Определение незначительных следов воды с помощью метиленового голубого. Неш** (Determination of minute traces of water by use of methylene blue. Nesh Florence), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1842—1843 (англ.)

Метод основан на высокой растворимости метиленового голубого (I) в воде. 1 объем пробы (гексахлорэтана) растворяют в 2 объемах CCl_4 и прибавляют ~10 *мг* I. В присутствии воды окраска I из красновато-бурой переходит в глубокосинюю. В тяжелом авиационном горючем описанным способом можно определить 0,08 *мг* воды (0,000016% по весу), в турбинном масле 0,03 *мг* воды. Метод применим для определения только следов воды, а также для в-в, инертных к I. Анализ можно осуществлять путем погружения в пробу полосок из инертных в-в, пропитанных I. Возможно применение I в качестве реактива для определения влажности газов. В. К.

32806. **Определение содержания воды в жидкостях и твердых веществах. Богман** (Bepaling van het watergehalte van vloeistoffen of vaste stoffen. Boogman J.), Oliën, vetten en zeep, 1955, **39**, № 23, 351—352 (голл.)

При употреблении для определения воды реактива К. Фишера, модифицированного Ван-дер-Мейлен и состоящего из смеси 41 *г* безводн. CH_3COONa, 46 *г* безводн. $(CH_3COO)_2Zn$, 68 *г* J_2, 25 *г* SO_2, разб. до 1 *л* при помощи CH_3OH, получены весьма точные результаты. Предложенный реактив стоит значительно дешевле оригинального реактива К. Фишера. Т. Л.

32807. **К. Быстрый метод анализа силикатов, руд, шлаков и огнеупорных материалов. Шайо** (Gyors módszer szilikátok közetek, ercek, şalakok, tűzallóanyagok stb. elemzesere. Sajó István, Budapest, 1594, (1955), 121 str., ill, 23 Ft) (венг.)

32808 Д. **Определение малых количеств германия с помощью органических реактивов. Колесникова Л. С.** Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ, М., 1955

32809 Д. **О разделении и определении циркония, гафния и тория. Якоб** (Über die Trennung und Bestimmung von Zirkonium Hafnium und Thorium. Jacob Alex. Diss. techn. Wiss. ETH, Zürich, 1955), Schweiz. Buch, 1955, B55, № 5, 231 (нем.)

См. также: Технич. анализы 32985, 33275, 33285. Др. вопр. 31719, 33376, 33377, 34542; 10300Бх

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

32810. **Определение содержания азота в минеральных маслах и дистиллатах. Хешп, Кочиш** (Ásványlaj-és kátrányparlatok nitrogéntartalmának vizsgálata. Hesp Vilmos, Kocsis Éva), Vegyipari kut. int. közl., 1953, **1**, 72—82 (венг.; рез. русс., англ.)

Присутствующий в минер. маслах и дистиллатах при перегонке смолы пиролиза азот связан в кольце, в связи с чем обычные аналитич. методы его определения неприменимы. Проверкой различных методов установлено следующее. 1. Метод Дюма неприменим для определения малых кол-в N в минер. маслах и фракциях дистиллата; абс. погрешность составляет 0,2—0 5%. 2. Метод Тер Мейлена применим для анализа фракций с т-рой кипения <300°; погрешность составляет 0,1%. 3. Метод Кьельдаля дает наиболее точные результаты при сожжении при 390—400° и употреблении в качестве катализатора $SeOCl_2$. Отклонение от теоретич. результатов составляет $\leqslant$ 0,02%. Описаны результаты определения общего и основного N в различных типах дистиллатов минер. масел и смол. Т. Л.

32811. **Фотометрическое определение иода в органических веществах. Мариани-Мarелли, Мариани** (La determinazione fotometrica dello jodio nelle sostanze organiche. Mariani-Marelli O., Mariani A.), Rend. Ist. super. sanità, 1955, **18**, № 3—4, 225—231 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Навеску анализируемого в-ва $\leqslant$1 *г* помещают в Pt-тигель, прибавляют 10 *г* окислительной смеси $KNO_3 = Na_2CO_3\text{-}K_2CO_3$ (1 : 1,5 : 2) и перемешивают. Покрывают слоем окислительной смеси (~ 0,5 *г*) и нагревают на открытом пламени до сплавления. Тигель с плавом охлаждают, помещают в стакан с 100 *мл* воды и выдерживают на водяной бане до полного растворения плава. По охлаждении р-р переносят в мерную колбу, обмывая стакан и тигель. К 10 *мл* полученного р-ра в делительной воронке прибавляют 5 *мл* CS_2 и 0,5 *мл* 1 н. (~ 7%-ного) $NaNO_2$. Подкисляют разб. H_2SO_4 до слабокислой р-ции, перемешивают, органич. фазу переносят в пробирку, прибавляют щепотку безводн. Na_2SO_4 и спектрофотометрируют при 510 *mμ* на спектрофотометре Бекмана. Б. А.

32812. **Микро- и полумикроопределение алкоксильных групп. Белчер, Филдс, Наттен** (The micro and semimicro determination of alkoxyl groups. Belcher R., Fildes J. E., Nutten A. J.), Analyt chim. acta, 1955, **13**, № 1, 16—22 (англ.; рез. франц., нем.)

Аппарат, применяемый для определения метоксильных и этоксильных групп, состоит в основном из колбы с холодильником, промывной склянки с 3—4 *мл* 10%-ного водн. р-ра тартрата натрия-сурьмы, и сборника,

содержащего 10 *мл* 10%-ного р-ра $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ в лед. CH_3COOH с добавкой 0,3 *мл* Br_2. При полумикроопределении 15—20 *мг* испытуемого в-ва помещают в колбу аппарата, в которую после присоединения холодильника через боковую трубку добавляют 0,5 *мл* р-ра фенола в пропионовом ангидриде (1 *г* в 10 каплях) и смесь нагревают до растворения в-ва. После охлаждения в колбу добавляют 1 каплю Hg и 5 *мл* HJ и нагревают на несветящемся пламени микрогорелки до кипения; затем пламя увеличивают таким образом, чтобы пары конденсировались ниже половины высоты холодильника и кипятят до разложения анализируемого соединения. Затем содержимое сборника переносят в колбу с 5 *мл* 25%-ного р-ра $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ и добавляют воду, использованную для промывания частей прибора, соприкасавшихся с парами; объем всей жидкости не должен превышать 40 *мл*. Добавляют по каплям HCOOH до удаления избытка Br_2, затем 0,5 *г* KJ и 5 *мл* 10%-ной H_2SO_4, смесь встряхивают и нагревают 5 мин. Свободный J_2 оттитровывают 0,05 н. р-ром $Na_2S_2O_3$; 1 *мл* р-ра $Na_2S_2O_3$ эквивалентен 0,2586 *мг* метоксила или 0,3755 *мг* этоксила. При микроопределении навеску 3—5 *мг* растворяют в 3 каплях смеси C_6H_5OH и пропионового ангидрида и добавляют 2 *мл* HJ, а затем анализ ведут, как описано выше, но титруют 0,02 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. И. М.

32813. **Метод определения бромного числа ароматических углеводородов с помощью потенциометрического титрования.** — (Proposed method of test for bromine index of aromatic, hydrocarbons by potentiometric titration.—), Proc. Amer. Soc. Test. Mater., 1954, 54, 510—512 (англ.)

Для определения бромного числа (БЧ), в 100 *мл* р-рителя растворяют отмеренный объем или навеску анализируемого углеводорода. Если ожидаемое БЧ лежит в интервале 0—10; 10—50 или 50—100, то для анализа берут соответственно 25—30; 15—25 или 10—15 *г* углеводорода. Расслаивание фаз не допустимо. В анализируемый р-р вводят стеклянный и Pt-электроды и титруют его при 18—20° 0,02 н. $KBr\text{-}KBrO_3$, определяя конец титрования по кривой зависимости э. д. с. от кол-ва добавленного титрованного р-ра (в *мл*). Контрольный опыт ведут с чистым р-рителем. По расходу реактива на титрование анализируемой и контрольной пробы и весу образца рассчитывают величину БЧ. Метод применен для определения БЧ различных смесей ароматич. углеводородов. Н. П.

32814. **Титрование основных сополимеров акрилонитрила в неводных растворах.** Стрейли (Titration of basic copolymers of acrylonitrile in nonaqueous solution. Streuli C. A.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1827—1829 (англ.)

Сополимеры растворяют в смеси нитрометана (I) и HCOOH и титруют амины, соли аминов, соли четвертичного аммония р-ром $HClO_4$ в диоксане. Соли производных пиридина (но не алифатич. аминов) титруют р-ром 1,3-ди-*о*-толилгуанидина. 0,3—0,5 *г* полимера смешивают с 20 *мл* I. К смеси добавляют 2 *мл* 98%-ной HCOOH и нагревают до растворения суспензии. Затем добавляют 50 *мл* холодного I и охлаждают до 18—20°. Если амины или соли четвертичного аммония содержат галогенид, то добавляют 2 *мл* 6%-ного р-ра $(CH_3COO)_2Hg$ в лед. CH_3COOH и потенциометрически титруют 0,05 н. р-ром $HClO_4$. Вносят поправку на титрование р-рителя. Для определения солей гетероциклич. аминов 0,5 *г* полимера растворяют в 70 *мл* диметилформамида и потенциометрически титруют 0,1 н. р-ром 1,3-*о*-толилгуанидина. (24 *г* растворяют в 100 *мл* CH_3OH и 900 *мл* метилхлороформа). Поправку находят титрованием 70 *мг* диметилформамида р-ром $HClO_4$. При содержании солей 2—5% относительная погрешность ~ 4%. Е. А.

32815. **К определению метилового спирта в водном растворе формальдегида.** Мервартова, Хитилек (Příspěvek ke stanovení methanolu ve vodnem roztoku formaldehydu. Merwartova A., Chytílek Jaroslav), Chem. průmysl, 1955, 5, № 10, 435—436 (чеш.)

Для определения CH_3OH в водн. р-ре CH_2O применен видоизмененный метод Цейзеля. Запаянную ампулу с 50 *мг* пробы вносят в 5 *мл* HJ (уд. в. 1,7), ампулу разбивают, смесь охлаждают 10 мин., нагревают, кипятят 15 мин., затем поступают по обычному методу. Метод применим для определения CH_3OH и C_2H_5OH ($\leqslant 20\%$) в р-рах, не содержащих в-в с алкильной группой при N или O. Т. А.

32816. **Исследования по определению органических веществ. Определение спиртов по образованию ксантогената. I. Новый метод определения ксантогената калия и устойчивость его раствора. II. Определение этилового спирта в разбавленном водном растворе.** Арикава (有機物定量法研究．キサントゲン酸塩生成によるアルコールの定量．第 1 報．キサントゲン酸カリウムの新定量法とその水溶液の安定性について．第 2 報．エチレンアルコ l ル定量法． 有川喜次郎）， 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 2, 91—99 (япон.; рез. англ.)

Сообщение I. В ходе исследований по определению спиртов в форме ксантогенатов (К) разработан новый метод определения ксантогената калия (I). Метод основан на осаждении ксантогената никеля и последующем титровании связанного Ni этилендиаминтетрауксусной к-той. При этом исключается влияние других органич. соединений, присутствующих в р-ре, чего нельзя избежать при окислительно-восстановительном методе. Среднеквадратичная погрешность составляет 0,22% при среднем значении 99,40%. Применяя описанный метод определения К, изучена устойчивость р-ра I в различных условиях с целью выбора метода выделения побочного продукта — тиокарбоната, мешающего определению К.

Сообщение II. Изучена р-ция образования I в водн. р-ре C_2H_5OH, CS_2 и р-ре KOH. Установлено, что указанная р-ция применима для определения небольших кол-в C_2H_5OH. Оптимальная конц-ия C_2H_5OH составляет 10—15 *мг* в 5 *мл*, среднеквадратичная погрешность составляет 1,6% при среднем значении 99,8%. С целью применения данного метода для определения спирта в спиртных напитках, исследовано влияние посторонних органич. в-в, которые могут присутствовать в р-ре. Влияние гликокола и винной к-ты может быть исключено путем увеличения конц-ии щелочи. Содержание глюкозы должно быть < 10 *мг* в 5 *мл* р-ра. Л. Х.

32817. **Определение муравьиной кислоты в присутствии уксусной кислоты.** Уорнер, Раптис (Determination of formic acid in presence of acetic acid. Warner B. R., Raptis L. Z.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1783—1784 (англ.)

Исследован метод азеотропной дистилляции применительно к отделению HCOOH от CH_3COOH и других высших органич. к-т. Найдено, что отгонкой азеотропной смеси HCOOH с $CHCl_3$ можно количественно отделить HCOOH от CH_3COOH. Для дистилляции применяли 1-*м* стеклянную колонку (диам. 20 *мм*) с насадкой из стеклянных шариков (диам. 4 *мм*) и с двухслойной воздушной термоизоляцией. При анализе р-ров HCOOH и CH_3COOH в $CHCl_3$ 5-*мл* р-ра перегоняли с 50 *мл* $CHCl_3$ в присутствии 2 *г* салициловой к-ты. HCOOH в дистиллате (50 *мл*) определяли потенциометрич. титрованием (со стеклянным и Hg_2Cl_2-электродами). Перед титрованием к аликвотной порции (10 *мл*) дистиллата добавляли 10 *мл* CH_3OH и 2 *мл* воды; титровали $5 \cdot 10^{-3}$ н. р-ром NaOH, приготовленным раз-

бавлением водн. 1 н. р-ра NaOH CH_3OH. Установлено, что 94—98,5% HCOOH из пробы переходит в дистиллат; CH_3COOH в последнем не обнаружена. При анализе водн. р-ров формиатов предварительно производят обезвоживание р-ра отгонкой азеотропной смеси $CHCl_3$-вода, кипящей при т-ре ниже т-ры кипения азеотропной смеси $CHCl_3$-HCOOH. В. М.

32818. Прямое определение уксусной кислоты в уксусном ангидриде. Мак-Клур, Родер, Кинси (Direct determination of acetic acid in acetic anhydride. McClure J. H., Rober T. M., Kinsey R. H.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 10, 1599—1601 (англ.)

Разработан быстрый и точный метод определения CH_3COOH в уксусном ангидриде (I), применимый для определения других к-т в соответствующих им ангидридах или I. Описаны два варианта, основанные на взаимодействии между третичным амином (триэтиламином) и свободной к-той, присутствующей в I, — визуальный и термометрич. 1. Для приготовления р-ра индикатора ацетонитрил высушивают над безводн. $MgSO_4$ в течение 1 часа и насыщают его метиловым красным (II); к 100 *мл* C_6H_6 добавляют 5 *мл* приготовленного р-ра II. К образцу I, содержащему 5—60 *мэкв* к-ты, добавляют по 5 капель р-ра II на каждые 100 *мл* образца и немедленно титруют 2 *М* р-ром триэтиламина (III) в C_6H_6. Окраска стабильна в среде C_6H_6, но она быстро изменяется в присутствии I по достижении конечной точки. Р-р III стандартизуют путем потенциометрич. титрования стандартным 0,5 н. р-ром HCl до pH 4—6. Реактив фильтруют и сохраняют в сухой закрытой колбе или автоматич. бюретке, защищенной трубкой с аскаритом-драйеритом от попадания воды. Найдено, что погрешность метода $\pm$ 0,07% (абс). при определении к-ты в пределах 0,6—3,4%. 2. Строят кривую зависимости между изменением т-ры при прибавлении III к образцу I и процентным содержанием к-ты. 20 *мл* I, содержащего известное кол-во CH_3COOH, помещают в сосуд Дьюара с мешалкой и термометром со шкалой 20—50° с ценой деления 0,1°. Т-ру III доводят до т-ры I ($\pm$ 1°). В сосуд быстро вносят 1,2$\pm$0,1 *мл* III и некоторое время перемешивают. Отмечают максимум т-ры с точностью до 0,01° и наносят на график значение ΔT как функцию содержания к-ты. Для анализа образца пробу 20 *мл* вводят в сосуд Дьюара, добавляют III и регистрируют повышение т-ры. Кол-во к-ты определяют по калибровочной кривой. Погрешность метода $\pm$ 0,09% (абс.) при определении к-ты в пределах 0,8—5,5%. Потенциометрич. титрование CH_3COOH в I с применением стеклянного и Hg_2Cl_2 электродов или электродов из Au, W, Ag, Ag—AgCl, Pt и Sb дало неудовлетворительные результаты. Б. Ш.

32819. Определение ацетата в цинковой ванне. Уайтхед, Райт (Estimation of acetate in zinc plating baths. Whitehead T. H., Wright Henry W.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1834—1835 (англ.)

Ацетат отделяют от сопутствующих в-в двойной дистилляцией в форме CH_3COOH и определяют в дистиллате колориметрич. методом по интенсивности голубой окраски, образующейся при взаимодействии CH_3COO^- с $La(NO_3)_3$ и J_2 в аммиачной среде. Найдено, что воспроизводимость результатов и устойчивость окраски сильно зависят от pH, времени и разбавления; оптимальные значения pH 8,6—9,4 при 20°; максимум светопоглощения лежит при 600—625 *мμ*; мешает определению SO_4^{2-}. К 5 *мл* р-ра $La(NO_3)_3$ (50 *г* соли в 1 *л* р-ра) добавляют 3 *мл* р-ра J_2 (1,2692 *г* J_2 в 500 *мл* р-ра в 95%-ном C_2H_5OH) и 5 *мл* дистиллата (для дистилляции употребляют 50 *мл* электролита, pH дистиллата добавлением NH_4OH доводят до 8 и разбавляют до 250 *мл*); затем добавляют воду до общего объема ~15 *мл* и устанавливают pH 9 при 20° добавлением по каплям 7,5 *М* NH_4OH. Через 5 мин. р-р разбавляют до 100 *мл* при 20° буферным р-ром (2,7 *г* NH_4Cl в 1 *л* воды + 7,5 *М* NH_4OH до pH 9). Р-р перемешивают и измеряют оптич. плотность в электрофотометре Фишера, модель АС № 1697 с фильтром А-650 и 23-*мл* кюветами. Погрешность определения $\leqslant$ 10%. Т. Б.

32820. Анализ смеси насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, содержащих от 12 до 22 атомов углерода, методом хроматографии на бумаге. Вагнер, Абиш, Бернхард (Zur papierchromatographischen Analyse von Fettsäuregemischen aus gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen. Wagner H., Abisch L., Bernhard Karl), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 6, 1536—1541 (нем.; рез. англ.)

Для разделения методом хроматографии на бумаге смеси насыщ. и ненасыщ. жирных к-т с 12—22 атомами С применены полоски (14,5×50 *см*) бумаги Шлейхер-Шюлль № 2043 b. В качестве неподвижного р-рителя применяют фракцию углеводородов, кипящую при 190—220°; подвижным р-рителем служит насыщ. этой фракцией 90%-ная CH_3COOH. 25 *мл* указанной фракции углеводородов встряхивают 15 мин. с 500 *мл* 90%-ной CH_3COOH; водн. слой встряхивают с 20 *мл* 90%-ной CH_3COOH. Атмосферу хроматографич. камеры насыщают полученной смесью в течение 24 час. до хроматографирования. Хроматограммы получают нисходящим методом. Продолжительность хроматографирования 20—45 час. в зависимости от состава смеси. Проявленные хроматограммы сушат 2 часа при 80—100°, затем последовательно обрабатывают р-ром ацетата меди (20 *мл* насыщ. р-ра ацетата в 1 *л* р-ра), водой, 1,5%-ным р-ром $K_4[Fe(CN)_6]$ и водой. К-ты обнаруживаются в виде красно-коричневых пятен. Для определения к-т измеряют светопоглощение участков бумаги с пятнами на колориметре Луметрон. Для смеси, содержащей 100—400 γ к-т, получены вполне удовлетворительные результаты. Т. Б.

32821. Новая реакция на муравьиный альдегид. Маччотта (Una nuova reazione dell'aldeide formica. Macciotta Enrico), Boll. Lab. chim provinc., 1955, **6**, № 2, 49—50 (итал.)

При взаимодействии 1-метил-2-иод-3,5,6-триоксииндола (I) с муравьиным альдегидом (II) в кислой среде при нагревании образуется интенсивно синее метиленовое производное (III). Уксусный альдегид, масляный альдегид, хлораль, глюкоза, фурфурол, *о*-, *м*- и *п*-нитробензальдегид, анисовый альдегид, ванилин, пиперональ, салициловый альдегид и диметиламинобензальдегид при аналогичной р-ции дают розовые, фиолетовые, красные или оранжевые продукты. Для приготовления реактива к 1 *г* адреналина в 50 *мл* CH_3OH при 40° добавляют по каплям 0,5 *мл* лед. CH_3COOH, затем р-р 1 *г* HJO_3 в 5 *мл* воды. Суспензию осадка в 50 *мл* воды обрабатывают р-ром 2 *г* $NaHSO_3$ в небольшом кол-ве воды, затем растворяют CH_3OH и добавляют р-р 1 *г* 3,5-дитробензойной к-ты в CH_3OH, получая 3,5-динитробензоат I, т. пл. 145° с разл. (из бзл. или хлф). В качестве реактива используют 0,1%-ный р-р 3,5-динитробензоата I в лед. CH_3COOH; реактив устойчив в течение года. К 5 *мл* дистиллата исследуемой жидкости добавляют 1 *мл* реактива и 1/5 объема конц. HCl, нагревают; в присутствии II развивается синяя окраска (при > 100 γ II выпадает синий осадок). Чувствительность р-ции 0,1 γ. При очень малом содержании II р-ром 3,5-динитробензоата I в C_6H_6 пропитывают полоску фильтровальной бумаги,

сушат, затем вводят в испытуемый р-р, обрабатывают HCl и нагревают на водяной бане; в присутствии II полоска бумаги окрашивается в синий цвет, в отсутствие — в изумрудно-зеленый. Описанная р-ция применима для открытия II в пищевых продуктах. Л. Я.

32822. Анализ хлорангидридов. Чинник, Линколн (The analysis of acid chlorides. Chinnick C. C. T., Lincoln P. A.), Analyst, 1953, **78**, № 932, 675—678 (англ.)

Предложенный метод анализа хлорангидридов (I) органич. к-т включает определение примесей свободной органич. к-ты, ее ангидрида и HCl. Навеску, содержащую ~ 0,025 моля I нагревают с обратным холодильником на водяной бане с 25 *мл* 33%-ного р-ра безводн. пиридина в безводн. C_4H_9OH. Продолжительность р-ции этерификации зависит от связанной с I органич. к-ты. Охлажд. р-р разбавляют C_2H_5OH и титруют потенциометрически 1 н. KOH, строя кривые в системе координат кол-во израсходованной щелочи — величина pH. На кривой титрования имеются 2 перегиба; абсцисса 1-го (pH ~ 6) отвечает объему щелочи, израсходованной на нейтр-цию HCl (присутствовавшей в пробе и образовавшейся при этерификации I); абсцисса 2-го перегиба указывает объем щелочи, израсходованной на нейтр-цию органич. к-ты — как присутствовавшей в виде примеси в препарате, так и образовавшейся при этерификации ангидрида. После нейтр-ции к-т эфир омыляют определенным избытком (~50 *мл*) 1 н. KOH (кипятят 2—3 часа) и оттитровывают избыток щелочи 1 н. HCl. Объем щелочи, израсходованной на омыление, отвечает кол-ву I и ангидрида к-ты. По полученным трем результатам титрования можно определить 3 компонента: в отсутствие ангидрида — I и две к-ты; в присутствии ангидрида удаляют HCl продуванием через пробу сухого воздуха и рассчитывают содержание трех остальных компонентов. При невозможности потенциометрич. титрования предложен другой вариант дифференциации HCl и органич. к-ты: после этерификации I определяют общее содержание свободных к-т титрованием 1 н. KOH с фенол- или тимолфталеином, затем омыляют эфир щелочью, оттитровывают ее избыток 1 н. HNO_3, р-р упаривают, прибавляют 300 *мл* воды, кипячением удаляют пиридин и титруют аликвотную часть оставшегося р-ра 0,1 н. $AgNO_3$ с индикатором дихлорфлуоресцеином. Если органич. к-та восстанавливает $AgNO_3$, р-р выпаривают досуха до титрования и остаток прокаливают. Вариант этот менее точен, чем электрометрический. Н. В.

32823. Спектрофотометрическое определение пировиноградной кислоты методом с салициловым альдегидом. Бернтссон (Spectrophotometric determination of pyruvic acid by the salicylaldehyde method. Berntsson, Svante), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 10, 1659—1660 (англ.)

Метод основан на цветной р-ции пировиноградной к-ты (I) с салициловым альдегидом (II) в щел. среде. К пробе, содержащей $\leqslant 0{,}01$ *мэкв* I прибавляют 5 *мл* р-ра NaOH (250 *г/л*), разбавляют до ~ 35 *мл* и добавляют 0,5 *мл* II; перемешивают несколько минут, прибавляют 10 *мл* р-ра NaOH и разбавляют до 50 *мл*. Через 2 часа измеряют оптич. плотность р-ра при 456 *мμ* в кварцевом спектрофотометре Бекмана, модель DU, употребляя в качестве р-ра сравнения смесь реактивов. Для построения калибровочной кривой применяют дважды перегнанную I. Закон Бера выполняется при конц-иях $\leqslant 0{,}01$ *мэкв* I в 50 *мл*. При 0,0005—0,01 *мэкв* I относительная погрешность определения < 2%. Н. В.

32824. Полярографическое определение альфа-кетоглутаровой кислоты. Палмер, Дженсен (Polarographic determination of alpha-ketoglutaric acid. Palmer James K., Jensen Clifford O.), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 6, 1049—1050 (англ.)

Определение α-кетоглутаровой к-ты производят на фоне буферных р-ров с pH 1,8 (р-р, 0,7 *M* по HCl, 0,7 *M* по KCl) и pH 8,2 (р-р, 1 *M* по NH_4Cl и 1 *M* по NH_4OH). При pH 1,8 полярографируют в области от —0,35 до —0,85 *в* ($E_{1/2} = -0{,}63$ *в*), при pH 8,2 — в пределах от —1,05 до —1,60 *в* ($E_{1/2} = -1{,}34$ *в*). Мешают определению: при обоих значениях pH малеиновая к-та, при pH 1,8 фумаровая, при pH 8 2 пировиноградная и *цис*-аконитовая к-ты, а также протеины. Метод позволяет определять $\geqslant 30$ γ/*мл* α-кетоглутаровой к-ты с погрешностью 3—4%. М. К.

32825. Определение органических тиоцианатов по реакции с полисульфидом щелочного металла. 1. Такиура, Такино (多硫化アルカリとの反應による硫シアン化合物の定量. 第1報. 瀧浦潔, 瀧野吉雄), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 8, 839—842 (япон.; рез. англ.)

Метод Панченко и Смирнова проверен и признан неудовлетворительным для определения органич. тиоцианатов. Причиной его непригодности является осложнение р-ции гидролизом или расщепление сульфида щел. металла ионами р-рителя. Изучена р-ция между бензилтиоцианатом и трисульфидом Na и установлено, что в результате р-ции в эквивалентном кол-ве образуется SCN^-. Выделено и идентифицировано почти эквивалентное кол-во дисульфида. Анализ бензилтиоцианата завершается аргентометрич. титрованием образующегося SCN^-. Погрешность метода ± 0,5%. Л. Х.

32826. Новая реакция тиомочевины. Эрнандес-Гутьеррес (Nueva reacción de la tiourea. Hernández-Gutiérrez Francisco), An. Real. soc. española fís. y quím., 1955, **B51**, № 6, 417—422 (исп.; рез. франц.)

При взаимодействии $CS(NH_2)_2$ с K_2HgJ_4 в щел. среде образуется желто-оранжевый порошок, практически нерастворимый в воде, спирте, эфире, ацетоне, $CHCl_3$, CCl_4 и C_6H_6, который вследствие неколич. выхода неприменим для весового определения $CS(NH_2)_2$. При конц-ии $CS(NH_2)_2$ $2 \cdot 10^{-3}$—$5 \cdot 10^{-4}$ *M* образуется окрашенная в желтый цвет колл. суспензия, которая может быть использована для фотометрич. определения $CS(NH_2)_2$. К 5 *мл* профильтрованного р-ра $CS(NH_2)_2$ с конц-ией <0,15 *г/л* прибавляют 0,5 *мл* реактива, перемешивают и через 30 мин. фотометрируют при 480 *мμ* (синий фильтр). Фотоколориметр устанавливали на нуль по р-ру контрольного опыта. Калибровочная кривая прямолинейна в интервале 10—100 γ/*мл* $CS(NH_2)_2$. Для приготовления реактива 33,2 *г* KJ растворяют в 100 *мл* воды; полученный р-р приливают к 100 *мл* насыщ. при 80—85° р-ра $HgCl_2$; осадок промывают, растворяют при нагревании на водяной бане в р-ре KJ (33,2 *г* в 50 *мл* воды), разбавляют до 250 *мл*, прибавляют 56 *мл* 10%-ного р-ра NaOH, разбавляют до 1 *л* и через 24 часа фильтруют. Описанный реактив содержит 0,1 *M* K_2HgI_4 и 0,133 *M* NaOH в 1 *л* р-ра. Чувствительность р-ции соответствует 4 γ/*мл* $CS(NH_2)_2$. При употреблении микрокювет для определения можно употреблять 2 *мл* р-ра (содержание $CS(NH_2)_2$ 15—150 γ). Е. Я.

32827. Цветная реакция диэтиламина с нитропруссидом натрия и феррицианидом калия. Окума (ニトロプルシツドナトリウムとフエリシアン化カリウムとによるジエチルアミンの呈色反應について. 大熊誠一) 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, №, 2,232—233 (япон.; рез. англ.)

Смешивают 1 каплю диэтиламина (I) или р-ра хлоргидрата I с 1 каплей 5%-ного р-ра нитропруссида натрия (II), 1 каплей 5%-ного р-ра $K_3[Fe(CN)_6]$ (III) и 1 каплей 2 н. Na_2CO_3. Смесь нагревают ~ 15 сек. при

90°, появляется слабая коричневато-желтая окраска; при охлаждении р-р приобретает окраску синего индиго; затем окраска переходит в пурпурную и пурпурно-красную. Предположено, что окраска развивается за счет окисления I посредством II и III до CH_3CHO; при взаимодействии последнего с I в присутствии II появляется окраска, характерная для вторичных алифатич. аминов. Е. Ф.

32828. **Новый метод объемного определения этилендиамина.** Де-Лоренци (Nuovo metodo di determinazione volumetrica dell'etilendiamina. De Lorenzi F.), Boll. chim. farmac., 1955, 94, № 9, 343—345 (итал.; рез. англ., франц.)

Для определения этилендиамина (I) анализируемый р-р, содержащий 50—80 *мг* безводн. I, разбавляют 70—80 *мл* воды, прибавляют 1 каплю р-ра метилового оранжевого, нейтрализуют 0,1 н. HCl и добавляют смесь 5 *мл* HCHO и 25 *мл* воды, предварительно нейтрализованную по метиловому оранжевому. Через 10 мин. добавляют 20 *мл* 0,1 н. NaOH и оттитровывают его избыток 0,1 н. HCl. Если кол-во 0,1 н. HCl, израсходованной на титрование, равно *a*, то содержание безводн. I в пробе (в *мг*) равно $(20 - a)\cdot 6$. Для определения I и диэтаноламина (II) при совместном присутствии анализируемый р-р, содержащий 50—80 *мг* безводн. I и 100—500 *мг* II, разбавляют 70—80 *мл* воды, прибавляют 1 каплю р-ра метилового оранжевого и титруют 0,1 н. HCl. Кол-во израсходованной 0,1 н. HCl — *a* отвечает общей основности пробы. Прибавляют смесь 5 *мл* HCHO и 25 *мл* воды, предварительно нейтрализованную по метиловому оранжевому, через 10 мин. добавляют 20 *мл* 0,1 н. NaOH и избыток последнего оттитровывают 0,1 н. HCl. Если кол-во израсходованного 0,1 н. NaOH обозначить через *b*, то содержание I в пробе (в *мг*) равно $(a - 2b)\cdot 10{,}51$, а содержание II равно $6b$. Погрешность определения I $\leqslant 2{,}57\%$, а II $\leqslant 2{,}40\%$. Если I и II полностью или частично находятся в форме солей, анализируемый р-р предварительно пропускают через колонку с анионитом. Для определения I в таблетках аминофиллина измельчают $\geqslant 20$ таблеток, берут навеску, содержащую 400—600 *мг* аминофиллина, взбалтывают 10 мин. с 70—80 *мл* воды и поступают, как описано выше. Б. А.

32829. **Быстрое колориметрическое определение бензидина.** Райс, Кон (Rapid colorimetric determination of benzidine. Rice Rip G., Kohn Earl J.), Analyt. Chem., 1955, 27, № 10, 1630—1631 (англ.)

Метод основан на окислении дихлоргидрата бензидина (I) р-ром $KMnO_4$ в присутствии HNO_3 и фотометрировании полученной зеленовато-желтой окраски (в фотелометре Cenco-Sheard-Sanford) при 410—490 *mμ*. ~ 0,2 *мл* исследуемого р-ра бензидина, содержащего 4,6 *мг* I и 3 *мл/л* HCl (уд. в. 1,18), вливают в 900—950 *мл* дистилл. воды, прибавляют 4 капли (0,11—0,16 *мл*) HNO_3 (уд.в.1,42), перемешивают, прибавляют 1 *мл* 0,4%-ного р-ра $KMnO_4$ и разбавляют до 1 *л*. Через 8 мин. после добавления $KMnO_4$ измеряют светопропускание р-ра, установив прибор по дистилл. воде. Конц-ию р-ра (в *г/л* I) отсчитывают по калибровочной кривой. Для построения последней р-ры, содержащие по 19, 21, 23, 25 *г* I и по 3 *мл/л* конц. HCl, анализируют весовым методом: 20 *мл* каждого из приготовленных р-ров прибавляют к 5 *мл* р-ра Na_2SO_4 (6,4 *г* в 100 *мл* воды), помещают в ледяную баню на 15—30 мин. и осадок сульфата бензидина фильтруют через промытый 80%-ным C_2H_5OH, высушенный при 75° и взвешенный пористый стеклянный фильтр. Осадок промывают холодным 80%-ным C_2H_5OH, высушивают 1 час при 75° и взвешивают. Проанализированные описанным способом р-ры используют для фотометрирования и по полученным данным строят полулогарифмич. кривую. Интенсивность окраски зависит от продолжительности ее развития и кол-ва $KMnO_4$. Расхождение результатов описанного и весового методов ± 0,19 *г/л* для р-ров, содержащих 19—25 *г/л* I. Н. В.

32830. **К анализу 2-(нафтил-[1[1]]-метил)-имидазолина и дифенилпиперидинпропана.** Хорн (Zur Analytik des 2-(Naphthyl-[1[1]]-methyl)-imidazolins und des Diphenyl-piperidino-propans. Horn Detlef), Pharmaz. Zentralhalle, 1954, 93, № 5, 182—185 (нем.)

При взаимодействии 2-(нафтил- [1[1]]-метил)-имидазолина (I) и дифенилпиперидинпропана (II) с реактивом Марки появляются характерные окраски, соответственно синяя и красная. Окраски устойчивы во времени ($\leqslant 60$ мин. в случае I и 4 мин. в случае II) и не зависят от изменения конц-ии H_2SO_4 в интервале 93—98% и формальдегида 1—5%. Для анализа р-р, содержащий 0,5—2,5 *мг* I или II, выпаривают, остаток растворяют в 0,5 *мл* 1%-ного р-ра формальдегида, приливают 25 *мл* конц. H_2SO_4, перемешивают и не позже, чем через 3 мин. фотоколориметрируют в фотометре Цейса - Пульфриха в 1-*см* кювете, применяя для I фильтр 665 *mμ*, для II 465—496 *mμ*. Р-рами сравнения служат р-ры реактивов в указанных конц-иях. Нитрат I рекомендуется переводить в основание. Г. П.

32831. **Замечания к методу анализа амида салициловой кислоты.** Хансен (Remaerkninger til prøveforskriften for salicylamid. Hansen Gunnar), Arch. pharmaci og chemi, 1953, 60 (110), № 13, 506—510 (дат.)

При бромировании салициламида (I) образуются бромзамещ. амиды салициловой к-ты, напр. 3,5-дибромсалициламид, 5-бромсалициламид и т. п. На молекулу I расходуется 4 атома брома. 0,1 *г* I растворяют в 10 *мл* 0,2 н. NaOH и добавляют ~ 20 *мл* 0,1 н. $KBrO_3$. При выдержке р-ра I в р-ре NaOH в течение 2 суток происходит гидролиз, ведущий к увеличенному расходу брома. Степень гидролиза в данных условиях ~ 0,1%, но может быть уменьшена добавлением к р-ру конц. к-ты или щелочи. Б. Р.

32832. **Разделение производных индола методом радиальной хроматографии.** Чакрабарти, Сен (Separation of indole compounds by circular chromatography. Chakrabartty H. C., Sen S. P.), Naturwissenschaften, 1955, 42, № 18, 512 (англ.)

Определены R_f производных индола (индолилуксусная к-та, индолилпропионовая к-та, индолилмасляная к-та, индолилацетамид и *N*-ацетилиндоксил) при употреблении различных р-рителей: воды и смесей трет-C_4H_9OH-NH_4OH, *изо*-C_3H_7OH-NH_4OH, *изо*-C_3H_7OH-H_2O и *изо*-C_3H_7OH-NH_4OH-H_2O. Наилучшие результаты получены со смесями *изо*-C_3H_7OH-NH_4OH-H_2O и *трет*-C_4H_9OH-NH_4OH. Смесь *трет*-C_4H_9OH-NH_4OH (9 : 1) дает лучшие результаты, чем смесь C_3H_7OH-NH_4OH, но скорость передвижения р-рителя меньше. Для определения производных индола анализ ведут, как описано ранее (Sen S. P. In Papierchromatographie in der Botanik. Berlin — Göttiingen — Heidelberg, Springer, 1955). А. З.

32833. **Спектрофотометрическое определение моноолеата полиэтиленгликоля.** Браун, Хейс (The absorptiometric determination of polyethyleneglycol mono — oleate. Brown E. G., Hayes T. J.), Analyst, 1955, 80, № 955, 755—767 (англ.)

Спектрофотометрич. метод определения $\leqslant 1$ *г/л* моноолеата полиэтиленгликоля (I) в водн. р-ре основан на образовании в определенных условиях синего комплекса I с кобальтороданидом аммония (II), экстрагируемого $CHCl_3$ (III). Оптич. плотность измеряют при 318,5 и 620 *mμ*. Смешивают в делительной воронке при 20° 20 *мл* р-ра II (15 *г* $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ и 100 *г* NH_4SCN

растворяют в воде и при 20° разбавляют до 500 *мл*) с 5 *мл* р-ра I, встряхивают 1 мин., выдерживают 5 мин. при 20° и добавляют 4 *мл* III. Снова встряхивают 1 мин.; органич. слой отделяют, повторяют экстракцию с 3—4 порциями III по 4 *мл*. Объединенный экстракт помещают на 5 мин. в водяную баню (20°) и разбавляют III до 25 *мл*. Часть р-ра вносят в центрифужную пробирку, центрифугируют для отделения следов воды и измеряют оптич. плотность р-ра в 1-*см* кювете, употребляя III в качестве р-ра сравнения. Для построения калибровочной кривой к навеске I добавляют ~ 50 *мл*, воды, нагревают на паровой бане при 40° и перемешивают до растворения; охлаждают, разбавляют до 500 *мл*, 5 *мл* полученного р-ра подвергают описанной обработке. Строят кривую для ⩽ 5 *мг* I в 5 *мл* р-ра для измерений при 620 *м μ* и ⩽3 *мг* I в 5 *мл* р-ра для измерений при 318,5 *мμ*. Среднеквадратичные погрешности при измерениях при 318,5 и 620 *мμ* соответствуют 0,0069 и 0,0094 *г/л* I. Б. Ш.

32834. Полярографическое определение фталевого ангидрида в полиэфирных смолах. Гарн, Халлайн (Polarographic determination of phthalic anhydride in alkyd resins. Garn Paul D., Halline Esther Wennerblad), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 10, 1563—1565 (англ.)

Описан простой, точный и удобный метод определения общего кол-ва фталата из расчета на фталевый ангидрид в полиэфирных смолах и р-рах смол, основанный на омылении образца, растворении осажденного фталата-алкоголята калия в разб. H_2SO_4 и измерении диффузионного тока на капельном Hg-электроде в интервале от —1,2 до — 1,3 *в* (по отношению к массивному Hg-электроду). Фталевая к-та дает отчетливую полярографич. волну в разб. H_2SO_4 на фоне бромида тетраметиламмония. Высота волны пропорциональна конц-ии фталевой к-ты. Коэфф. диффузии фталевой к-ты в этом р-рителе $8{,}6 \cdot 10^{-6}$ *см*² *сек*.⁻¹ Метод позволяет определять фталат более быстро, чем при простом осаждении фталата-алкоголята калия. Терефталевая, изофталевая, янтарная, себациновая или адипиновая к-ты не мешают. Влияние малеиновой или фумаровой к-т или нитроцеллюлозы может быть устранено путем электролиза при контролируемом потенциале (— 1,02 ± 0,02 *в*, по отношению к электроду Ag — AgBr). Б. Ш.

32835. Определение смешанных изомеров фталевой кислоты в полиэфирных смолах. Суонн, Адамс Уэйл (Determination of mixed phthalic acid isomers in alkyd resins. Swann M. H., Adams M. L., Weil D. J.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 10, 1604—1606 (англ.)

Для определения каждого изомера фталевой к-ты в смеси применяют спец. метод омыления; к-ты выделяют из р-ра смолы, гидролизуют в р-ре CH_3OH и измеряют уд. поглощение при трех длинах волн в УФ-области: при 275, 281 и 287 *мμ*. Для анализа применяют спектрофотометр Бекмана типа DU с 1-*см* кюветой, ширина щели 0,6 *мм*. Вследствие низкой растворимости в воде изо- и терефталевой к-т в качестве р-рителя применяют смесь CH_3OH-H_2O (1:1) (I). Для построения калибровочной кривой 25 *мг* каждой к-ты растворяют в 250 *мл* абс. CH_3OH при нагревании с обратным холодильником. К р-ру добавляют 5 *мл* конц. HCl и р-р разбавляют до 500 *мл*; конечная конц-ия соответствует 50 *мг/л* к-ты. Р-ром сравнения служит смесь CH_3OH-H_2O, 0.1 н. по HCl. Уд. поглощение рассчитывают по ур-нию: $a = A / bc$, где a — уд. поглощение при данной длине волны, A — средняя оптич. плотность р-ра к-ты при той же длине волны, b — длина кюветы в *см*, c — конц-ия к-ты в *г/л*. Синтетич. смеси изомерных фталевых к-т с содержанием к-т ⩽50 *мг* нагревали с 50 *мл* абс. спирта с обратным холодильником. После растворения добавляли 10 *мл* безводн. C_6H_6 и 3 *мл* спирт. 2 н. р-ра KOH. Нагревали 1 час, добавляли 150 *мл* C_6H_6, охлаждали водой и фильтровали через тигель Гуча. Остаток промывали C_6H_6 и эфиром и высушивали при 105°. Сухие соли затем растворяли в воде и раствор разбавляли до 100 *мл*. Аликвотную порцию (10-*мл*) разбавляли I до 100 *мл*, подкисляли HCl до конц-ии 0,1 н. и определяли оптич. плотность р-ра при указанных длинах волн. Для трехкомпонентной системы применимо ур-ние $A_{275} = b\,(a_{275,\,i}\,c_i + a_{275,\,o}\,c_o + a_{275,\,t}\,c_t)$, где A, a, b и c имеют те же значения, как и при построении калибровочной кривой, а i, o и t обозначают соответственно изо-, *о*- и терефталевую к-ты. Подобные ур-ния применяют и для A_{281} и A_{287}; c_i, c_o и c_t определяют по величинам A при 275, 281 и 287 *мμ*. Погрешность от — 0,9 до + 1.8 *мг*. При анализе полиэфирных смол образец с общим содержанием фталевых к-т 0,1—0,5 *г* растворяют в 10 *мл* безводн. C_6H_6, добавляют 100 *мл* спирт. 0,5 н. р-ра KOH и смесь периодически перемешивают при 18—20° до начала осаждения. Затем ее нагревают ⩾4 час. при 45° и 1 час с обратным холодильником; добавляют 150 *мл* безводн. C_6H_6 и охлаждают; через ⩾30 мин. осадок отфильтровывают, промывают и высушивают при 105°. Далее анализ ведут, как указано выше. Конц-ию каждой к-ты рассчитывают по ур-нию: $z = c$ 2500/ навеска (в *г*) × × доля твердых в-в (в исходном р-ре смолы) × объем аликвотной порции (в *мл*). Погрешность определения *о*-и *п*-изомеров ±1%, изофталевой кислоты ±1,5%. Б. Ш.

32836. Определение свободного фенола в фениловых эфирах полиоксиэтилена. Смаллин, Уэттерау (Determination of free phenol in polyoxyethylene phenyl ethers. Smullin Charles F., Wetterau Frank P.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 11, 1836—1838 (англ.)

Навеску 10—25 *г* (оптимальное кол-во фенола (I) 1,4 *мг*) помещают в делительную воронку с 100 *мл* 0,4%-ного водн. р-ра NaOH, насыщ. $CHCl_3$ (р-р NaOH встряхивают с $CHCl_3$, промытым 0,4%-ным р-ром NaOH), перемешивают до растворения, приливают 100 *мл* $CHCl_3$, промытого р-ром NaOH, встряхивают ~ 1 мин.; органич. слой отбрасывают и дважды повторяют экстракцию $CHCl_3$ порциями по 100 *мл*; водн. слой фильтруют через сухой фильтр, вводят в кювету длиной 1 *см* и измеряют поглощение при 288 *мμ* (ширина щели 0,5 *мм*; р-ра сравнения — 0,4%-ный р-р NaOH, насыщ. $CHCl_3$). При пропускании < 25%, соответствующую порцию р-ра разбавляют до 100 *мл* 0,4%-ным р-ром NaOH и измеряют поглощение; содержание I находят по калибровочной кривой. Последнюю строят по р-рам с содержанием I 0,1—2 *мг* на 100 *мл* р-ра (р-ры подчиняются закону Бера). Погрешность метода ⩽ 5%. Метод применен для определения свободного I в полимерах с числом оксиэтиленовых мономерных звеньев 1—5, но применим и для анализа более высоких полимеров и для определения свободных родственных I соединений в их полиоксиэтиленовых эфирах (нонилфенол, октилфенол, пентахлорфенол и т. п.). А. З.

32837.* Хроматографическое определение алкалоидов. Часть II. Настойки Opii camphorata и Cinchona composita. Рамабхадран (Alkaloidal estimation by chromatography. Part II — Tinctura Opii camphorata and tinctura Cinchona composita. Ramabhadran I.), Indian J. Pharmacy, 1955, **17**, № 9, 183—185 (англ.)

Для определения алкалоидов (I) в настойке Opii camphorata 10 *мл* настойки выпаривают досуха, осадок растворяют в смеси $CHCl_3$ - C_2H_5OH (2 : 1) (II) и вносят в колонку Al_2O_3, которую готовят внесением

10 *г* Al_2O_3 в II при постоянном постукивании (колонку оставляют в вертикальном положении на 3—4 часа). I вымывают 30—40 *мл* р-ра II. Вытекающий р-р выпаривают досуха, остаток растворяют в 25 *мл* 0,1 н. HCl и разбавляют до 250 *мл*. 20 *мл* полученного р-ра обрабатывают $NaNO_2$ и NH_4OH, морфин определяют официальным методом. Для определения I в настойке Cinchona composita колонку готовят вышеописанным способом. Настойку (25 *мл*) выпаривают до сиропообразного состояния, остаток растворяют в 10 *мл* 95%-ного C_2H_5OH и вносят в колонку Al_2O_3 (15 *г*). I вымывают 125 *мл* смеси $CHCl_3$-C_2H_5OH (9 : 1). Вытекающий р-р выпаривают досуха и остаток высушивают при 100°. Для определения I объемным методом остаток растворяют в 0,1 н. H_2SO_4 и избыток к-ты оттитровывают 0,1 н. NaOH. Результаты весового метода несколько выше результатов объемного. Предыдущую часть см. РЖХим, 1955, 703. И. С.

32838. Усовершенствование объемного метода определения гидразида изоникотиновой кислоты и таблеток на его основе. Коти (イソニコチン酸ヒドラジドの結晶と錠剤の滴定法の改良．河内善一郎），藥學雑誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 6, 748—750 (япон.; рез. англ.)

При определении гидразида изоникотиновой к-ты в солянокислом р-ре при помощи 0,1 н. KBr-$KBrO_3$, оптимальная конц-ия к-ты соответствует 0,7—0,86 н. по HCl. Р-ция окисления значительно ускоряется при энергичном встряхивании (особенно в начальной стадии). Наиболее приемлемая продолжительность р-ции 15—30 мин. При охлаждении льдом исключается испарение свободного Br_2 и облегчается операция прибавления KJ. Понижение кислотности (до 0,38 н. по HCl) способствует предотвращению потерь J_2 из непрореагировавшего KJ. Указанные предосторожности способствуют получению стабильных результатов. Л. Х.

32839. Определение никотина, норникотина и общего содержания алкалоидов в табаке. Кандифф, Маркунас (Determination of nicotine, nornicotine, and total alkaloids in tobacco. Cundiff Robert H., Markunas Peter C.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 10, 1650—1653 (англ.)

Пасту, приготовленную из 2,5—3,5 *г* тонкорастертого воздушно-сухого табака, 1 *г* $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ и 15 *мл* насыщ. баритовой воды взбалтывают 15—20 мин. с 100 *мл* смеси C_6H_6-$CHCl_3$ (9 : 1), прибавляют 2 *г* целита и, после отстаивания, фильтруют экстракт. Одну порцию фильтрата, 25 *мл*, освобождают от NH_3 5-минутным продуванием воздуха над ее поверхностью и титруют 0,025 н. $HClO_4$ в присутствии 1 капли р-ра кристаллич. фиолетового (1 *г* в 100 *мл* лед. CH_3COOH) до перехода окраски р-ра в зеленую. Израсходованное кол-во $HClO_4$ (V_1) служит для нейтрализации всех алкалоидов. Ко второй порции фильтрата (25 *мл*) прибавляют 0,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ для ацетилирования норникотина (I) и через несколько мин. титруют, как описано выше, 0,025 н. $HClO_4$. Израсходованное кол-во к-ты (V_2) служит для нейтрализации половины I и неацетилирующегося в этих условиях никотина (II). При содержании I $\geqslant$ 25% от содержания II переход окраски неясен; рекомендуется потенциометрич. титрование: к 25 *мл* отфильтрованного экстракта прибавляют такой же объем лед. CH_3COOH и заменяют в Hg_2Cl_2-электроде водн. р-р KCl на р-р KCl в CH_3OH. 0,025 н. р-р $HClO_4$ готовят растворением 2,1 *мл* 72%-ного препарата в 1 *л* лед. CH_3COOH; титр р-ра устанавливают по бифталату K. Ф-лы для расчета: % алкалоидов (в пересчете на II) = $V_1 N \times 32{,}45$/навеска (N—нормальность $HClO_4$); % II = 2 $(V_2 - V_1)$ $N \times 32{,}45$/навеска; % I = $2(V_1 - V_2) N \times 29{,}64$/навеска. Погрешность определения II $\leqslant$ 0,5 %, I $\leqslant$ 2,7%. Н. В.

32840. Количественное определение солей алкалоидов спорыньи в неводных растворителях. Дьенеш, Сас (Anyarozsalkaloidok sóinak tartalmi meghatározása vízmentes közegben. Gyenes Istaván, Szász Kálmán), Maguar kém. folyóirat, 1955, **61**, № 11, 356—359 (венг.; рез. англ.)

Определено содержание основания в солях алкалоидов спорыньи (тартрата и фталата эрготамина и малеината эргоновина) титрованием в среде лед. CH_3COOH 0,05 н. р-ром $HClO_4$ с кристаллич. фиолетовым в качестве индикатора. Содержание солей определено путем титрования в среде пиридина 0,1 н. р-ром CH_3OK с тимоловым синим в качестве индикатора. Среднее расхождение результатов обоих методов при расчете на соль алкалоида ± 0,4%. А. З.

32841. О влиянии pH формамида на разделение алкалоидов спорыньи методом хроматографии на бумаге. Хорак, Кудрнач (Über den Einfluß des pH des Formamids auf die papierchromatographische Trennung der Mutterkornalkaloide. Horák P., Kudrnáč S.), Pharmazie, 1955, **10**, № 8, 469—470 (нем.)

На разделение алколоидов спорыньи (АС) методом хроматографии на бумаге сильно влияет величина pH применяемого для пропитки бумаги формамида (I). Средняя фракция, получаемая при вакуумной разгонке продажного I, содержит значительное кол-во NH_3, для удаления которого фракцию продувают воздухом или выдерживают продолжительное время на открытом воздухе. Для установления зависимости между разделением АС и pH I были приготовлены образцы I с последовательным увеличением pH на $\sim$ 0,3 ед. в интервале 4,6—9,1. Желательное значение pH достигали при помощи 85%-ной HCOOH или 5 н. KOH. pH определяли милливольтметром Вильнеса. Пользуясь различными образцами I, было осуществлено хроматографирование смеси эрготамина, эргозина и эрготоксина (10—40 γ) на бумаге ватман № 4, пропитанной 50%-ным спирт. р-ром I. Для проявления применяли очищ. C_6H_6. Установлено, что при pH $<$ 6,25 имеет место резкое понижение значение R_f всех АС. Между эрготамином и эрготаминином образуется «хвост», интенсивность которого растет со снижением pH. При pH $>$8,7 наблюдается образование диффузных пятен. В пределах pH 6,9—9,1 эргозин хорошо отделяется от эрготамина. При pH 5,2—4,5 пятно эргокриптина является четким. При pH 5,25 и хроматографировании в течение 15 час. между эрготамином и эргокристином появляется пятно, соответствующее эргозинину. Б. Т.

32842. Метод определения аллетрина путем хроматографического анализа его 2,4-динитрофенилгидразона. Грин, Шектер (Chromatographic 2,4-dinitrophenylhydrazone method for determination of allethrin. Green Nathan, Schechter M.S.), Analyt, Chem., 1955, **27**, № 8, 1261—1265 (англ.)

Раствор 600 *мг* (0,003 моля) 2,4-динитрофенилгидразина в 50 *мл* безводн. CH_3OH, содержащего 0,25 *мл* конц. HCl, добавляют к 600 *мг* (0,002 моля) аллетрина (I). Через 2,5 часа раствор сливают в делительную воронку, добавляют 60 *мл* холодной воды (5°) и 20 *мл* C_6H_6, встряхивают и отделяют бензольный слой, повторяя экстракцию несколько раз. Объединенные и профильтрованные через вату бензольные экстракты промывают 2 порциями по 15 *мл* насыщ. р-ра NaCl, фильтруют и разбавляют до 100 *мл*; 20 *мл* р-ра упаривают до 4—5 *мл* и пропускают через колонку с кремневой к-той. В качестве проявителя применяют смесь 500 *мл* C_6H_6, 500 *мл* технич. гексана и 30 *мл* эфира. Первые 40 *мл* фильтрата отбрасывают, следующие 60—80 *мл* содержат син- и антиформы динитрофенилгидразонов. После выпаривания р-рителя

в вакуум-термостате при 75° и 60—70 *мм* рт. ст. кол-во I рассчитывают по ф-ле $x=313{,}4\ (a-b)\ c$, где a—вес остатка, полученного при выпаривании фильтрата, b — то же при контрольном опыте, c — навеска. Описан также колориметрич. метод определения I, основан на том же принципе выделения гидразона и фотометрировании при 375 $m\mu$. Погрешность $\pm$ 10%. Н. М.

32843. **Оптико-аналитическое изучение стероидов. Способность гидроксилированных и кетостероидов к восстановлению тетразолиевой сини. Мейер, Линдберг** (Optical-analytical studies on steroids reducing characteristics of hydroxylated and ketonic steroids toward blue tetrazolium. Meyer Andre S., Lindberg Marjorie C.), Analyt. Chem., 1955, **27**, № 5, 813—817 (англ.)

Изучается взаимосвязь между скоростью развития окраски тетразолиевой сини (I) и ее интенсивностью, с одной стороны, и положением и конфигурацией гидроксильных или кетогрупп в ряде Δ^4-3-кетостероидах. Стероиды смешивали с I в спирт. р-ре при различных щелочности и т-рах и интенсивность окраски измеряли через определенные промежутки времени. Стероиды с α-кетоспиртовой группой восстанавливают I быстрее, чем в-ва, образующие фармазаны и не имеющие указанной группы. При опытах с дезоксикортикостероном максим. интенсивность окраски достигается через 45 мин., 6α-окси-Δ^4-андростен-3,17-дион обусловливает более медленное развитие окраски, зависящее, кроме того, от щелочности и т-ры. Для регулирования щелочности пользовались гидратами окиси тетралкиламмония. Приведены таблицы и кривые, отображающие результаты, полученные для 58 исследованных соединений. Опытным путем с применением хроматографии на бумаге, доказано превращение Δ^4-андростен-3,17-диона в Δ^4-андростен-6β-ол-3,17-дион и Δ^4-андростен-3,6, 17-трион в щел. среде в присутствии I. Т. Л.

32844 К. **Руководство по качественному органическому анализу. Изд. 3-е. Опеншоу** (A laboratory manual of qualitative organic analysis. 3 rd. ed. Opernshaw Harry Tacon. Cambridge, Cambridge Univ. Press., 1955, XII + 92 p., ill., 10 s. 6 d.), (англ.)

32845 К. **Органический анализ. Изд. 3-е, перераб. и расширен. Бауэр** (Die organische Analyse. 3. erg., erw. Aufl. Bauer Karl Hugo. Leipzig, Akad. Verl. Ges., 1954, XIX + 628 S., ill., 32. DM) (нем.)

32846 К. **Спектрометрическое изучение полиметилметакрилата. Конструкция записывающего спектрографа комбинационного рассеяния. Кинелль** (Spectrophotometric study of polymethylmethacrylate; construction of a recording Raman spectrograph. Kinell P. O. Munksgaard, 1953, 168 p., 28 kr.) (англ.)

См. также: Хроматография 32164, 34420, 34421, 34549. Технич. анализ 34526. Др. вопр. 34542, 34551; 10279Бх, 10286—10291Вх, 10295—10298Бх, 10300—10315Бх, 10318Вх, 10319Бх, 10321—10330Бх, 10407Бх, 10428Бх, 10804Бх

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

32847. **Новые исследовательские лаборатории Компании Сан-Жобэ.**— (Les nouveaux laboratoires de recherches de la Compagnie de Saint-Gobain.—), Chimie et Industrie, 1953, **70**, № 6, 1166—1172 (франц.)

Описание лабораторий, предназначенных для проведения разносторонних физ. и хим. исследований. А. Б-З.

32848. **Рабочий стол в химической лаборатории. Клес** (Der Arbeitstisch im chemischen Laboratorium. Klees Karl-Friedrich), Chemiker-Ztg, 1955, **79**, № 9, 300—303 (нем.)

Рассматриваются материалы для покрытия рабочего стола (мозаичная плитка, дерево, искусств. слоистые материалы), устройство шкафов и полок, подводка тока, спец. столы (для весов, титрования, для работы сидя) П. К.

32849. **Прецизионные весы. Эберт** (Präzisionswaagen. Ebert A.), Chimia, 1955, **9**, № 5, 110—111 (нем.)

Описаны одночашечные весы с оптич. отсчетом, выпускаемые фирмой Меттлер (Цюрих), типа К 7, К 5 и К 4 для максим. нагрузок 800, 2000 и 4000 *г* с точностью соответственно 0,03, 0,2 и 0,3 *г*. П. К.

32850. **Определение прогибов в коромыслах аналитических весов. Кожевников И. А. Кондратьев В. Н., Никитенко Е. П., Окунь Л. Ш., Самойленко Н. К.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та метрол., 1955, № 27, 60—76

Изложен расчет коромысла аналитич. весов как статически неопределимой плоской рамной системы. В отличие от обычных методов расчета в приведенном расчете использован метод сил, учитывающий влияние не только изгибающих моментов, но и продольных и поперечных сил. Результаты теоретич. расчетов сопоставлены с эксперим. исследованием напряжений в модели коромысла аналитич. весов типа ВМ-20, изготовленной из целлулоида, при просвечивании ее плоско-поляризованным светом. Сравнение напряжений, подсчитанных теор. и определенных экспериментально, дает хорошее совпадение только для данной схемы нагрузки коромысла и указанного типа весов. Н. М.

32851. **Приспособление к аналитическим весам АДВ-200 для дистанционного взвешивания. Бубырева Н. С., Маркин Б. И., Чмутов К. В.**, Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 10, 1253

Описано приспособление к аналитич. весам АДВ-200, позволяющее производить взвешивание в закрытом вытяжном шкафу. Два электромотора типа СД-2, смонтированные на правой стенке витрины, осуществляют грубое и окончательное уравновешивание весов. Маховики диам. 30 и 90 *мм* сцеплены с ведущими шкивами, изготовленными из плотной резины и сидящими на валиках электромоторов. Освобождение и арретирование весов во время взвешивания также производится дистанционно капроновой нитью, концы которой выведены из вытяжного шкафа. Нить закреплена в верхней точке на кольце диам. 80 *мм*, одетом на маховик арретира. Л. Ж.

32852. **β-Спектрометр с магнитной призмой и одной магнитной линзой. Кельман В. М., Дусаев Н. М., Малкиэль Г. С., Неводничий Н. Н.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1954, **26**, № 1, 107—108

Описан построенный и испытанный авторами β-спектрометр с тонкой магнитной линзой и магнитной призмой, поворачивающей прошедший через линзу пучок электронов на 45°. Фокусировка электронов на выходной щели прибора осуществляется совместным

действием линзы и призмы. Приводится снятая на приборе конверсионная линия, возникающая при превращении ThB в ThC (Hρ = 1385,8 по Эллису). Полуширина линии равна 0,5%. А. В.

32853. **Применение рентгенлучевого квантометра для анализа. Люшер** (Anwendung des Röntgenstrahlen-Quantometers in der Analyse. Lüscher E.), Mikrochim. acta, 1955, № 2-3, 696—702 (нем.; рез. англ., франц.)

Приведена принципиальная схема рентгенлучевого квантометра для изучения эмиссионных спектров в области 0,6—3,1 А (брегговский угол 9—50°). В квантометре использованы Be — Cu-коллиматоры с углом расхождения 0,25 или 0,5° и монокристалл LiF. Регистрация квантов производилась обычным Г. — М.-счетчиком. Отмечено, что для более высоких энергий лучше применять антраценовый сцинтилляционный счетчик. Приведена таблица значений нижней границы измерений ряда тяжелых металлов, которую можно понизить в ~ 25 раз, заменив плоский монокристалл вогнутым. Произведено определение Pb и Br в бензине на основании специфич. кривых абсорбции рентгеновского излучения для Pb и Br с дополнительными абсорбентами: RbCl, $SrCo_3$, NaBr. А. Л.

32854. **Счетчики фотонов для далекой ультрафиолетовой области. Чабб, Фридман** (Photon counters for the far ultraviolet. Chubb T. A., Friedman H.), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 5, 493—498 (англ.)

Приведены результаты исследования спектральной чувствительности (СЧ) счетчиков, наполнявшихся различными газовыми смесями в области длин волн 1050—2500 А. Приведена и описана кривая СЧ при наполнении смесью этилового эфира муравьиной к-ты при парц. давл. 7 *мм* рт. ст. с He при 630 *мм* рт. ст. Отмечена необычайно низкая эффективность счета γ-лучей счетчиками, содержащими примеси электроотрицательных газов, и приведены кривые быстрого падения чувствительности с ростом парц. давления таких гасящих агентов как Cl_2, Br_2 и NO и гораздо более слабой зависимости для этилового эфира муравьиной к-ты (в качестве инертных газов брались Ne и He). Наряду с этим найдено полное отсутствие фоточувствительности в длинноволновой области спектра (λ>1500 А) для тех же газов, что приписано возрастанию рабочих функций поверхности катодов и особенно эффекту электронного захвата. Приведены также характеристики целого ряда твердых и газообразных в-в, пригодных для работы в вакуумном УФ. В. Б.

32855. **Автоматический спектрофотометр для ультрафиолетовой и видимой области спектра. III. Фос** (Automatische Spektralfotometer im UV- und sichtbaren Spektralbereich. III. Vos J. de), Arch. techn. Messen, 1955, № 234, 157—160 (нем.)

Описывается конструкция однолучевого автоматич. спектрофотометра с электронным усилителем и компенсационным фильтром на пути луча для получения кривой пропускания в процентах. Время записи спектра от 210 до 1000 *мμ* составляет 3—45 мин. Точность измерений 0,25% (Часть I и II см. РЖХим, 1956, 1246, 26069. Е. П.

32856. **Результаты измерения интенсивностей со спектро-проекционной дифференциальной шкалой с кратким замечанием о шкальных линиях с профилем, аналогичным почернению спектральных линий. Дикхофф, Аддинк** (Ergebnisse von Intensitätsbestimmungen mit der s. p. d.-Skala mit einer kurzen Bemerkung über Skalenlinien mit einem spektrallinienähnlichen Schwärzungsprofil. Dikhoff J. A. M., Addink N. W. H.), Mikrochim. acta, 1955, № 2-3, 257—264 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассмотрена степень точности измерений интенсивности спектральных линий, способ градуировки и учет вуали для ранее предложенной визуальной бумажной шкалы (Addink N. W. H., Spektrochim. acta, 1950, **4**, 36—42). Л. Б.

32857. **Использование шкал интенсивностей при микрофотометрировании спектров. Нобс, Бил** (The use of intensity scales in the microphotometry of spectra. Nobbs J. McK., Beale P. T.), Spectrochim. acta, 1955, **7**, № 3, 165—174 (англ.)

Для определения интенсивностей спектров, полученных на фотопластинках, предлагается использовать систему заранее проградуированных шкал интенсивности. Градуировочные шкалы интенсивности получаются эмпирически путем измерения фотопластинок с известными характеристиками и построения зависимости показаний фотометра от почернения. По показаниям гальванометра фотометра при измерении исследуемой пластинки по градуировочной шкале сразу определяется интенсивность. В работе сопоставляются результаты измерений интенсивностей обычным и вышеуказанным методом. И в том и в другом случае погрешность ⩽± 5%, но новый метод несколько точнее и требует меньше времени на измерения. Е. П.

32858. **Спектрометр с решеткой для далекой инфракрасной области. Адни** (Spectromètre à réseau pour l'infrarouge lointain, Hadni Armand), Rev. optique, 1954, **33**, № 11, 576—584 (франц.)

Построенный спектрофотометр предназначен для работы в области 18—44 μ. Диспергирующим элементом служит эшелетт с 14 штрихами на 1 *мм*. В диапазоне 30—44 μ работа велась в 1-м порядке, в диапазоне 18—35 μ во 2-м. Для удаления паразитного света автор использовал матированное зеркало, на котором сильно рассеивалась коротковолновая часть излучения источника, а также фильтр Христиансена из напыленного KCl. Кроме того, в приборе применен спец. модулятор в виде зубчатого диска, в котором пустые секторы чередовались с секторами из KBr. Таким образом, модулировалась только та часть излучения, которая поглощалась секторами из KBr. Отражение от последних приводило к наличию слабой модуляции по всему спектру. Для ее устранения на пустые секторы модулятора натягивались одна-две проволочки. Частота модуляции равнялась 7 *гц*, приемником служила малоинерционная термопара. Эффективное разрешение спектрофотометра составляло ~ 0,74 $см^{-1}$ в области 375—395 $см^{-1}$. Стабильность была такова, что два спектра, записанные с интервалом в 0,5 часа совпадают в пределах 1% по интенсивности и 0,1 $см^{-1}$ по частоте. Для ослабления поглощения атмосферной воды через прибор продувался сухой воздух. Приведены записи спектров поглощения паров CH_3OH в области 21—43 μ и CH_3NH_2 в области 30—42 μ М. Б.

32859. **Установка для получения спектров комбинационного рассеяния газов. Уэлш, Стансбери, Романко, Фелдман** (Raman spectroscopy of gases. Welsh H. L., Stansbury E. J., Romanko J., Feldman T.), J. Opt. Soc. America, 1955, **45**, № 5, 338—343 (англ.)

Описана установка для получения спектров комб. расс. газов с большой дисперсией. Установка состоит из рассеивающей трубки с двойными стенками, изготовленной из пирекса, длиной 200 *см*, внутренним диам. 7 *см*, между стенками которой пропускается р-р, служащий одновременно для охлаждения и для выделения требуемой Hg-линии. Между стенками трубки расположена серия диафрагм, позволяющих исключить попадание паразитного света в спектрограф. В трубке предусмотрена система из четырех вогнутых зеркал, расположенных попарно по обоим концам. Последние позволяют путем многократных отражений удлинить

путь прохождения возбуждающего излучения через исследуемое в-во и во много раз повысить интенсивность рассеянного света. Для освещения трубки используются две Hg-лампы с двойными стенками, с жидкими электродами (каждая длиной 150 *см*). В последних имеется система охлаждения водой при т-ре 40—50°. Такая т-ра воды предотвращает интенсивную конденсацию Hg на стенках и позволяет повысить интенсивность излучения. Оптимальная сила тока составляет 30 А. Обе лампы и рассеивающий сосуд помещены в Cu-кожух, покрытый изнутри отражающим слоем MgO. В качестве диспергирующего прибора используется спектрограф типа Литтрова, работающий при двух относительных отверстиях 1/20 и 1/42, позволяющий получить линейную дисперсию соответственно 15,6 и 10,5 $см^{-1}/мм$. Если необходимо, светосилу установки можно повысить при помощи цилиндрич. линзы, сокращающей спектр по высоте. На описанной установке спектр CO_2 (*р*-1 *атм*) может быть получен за 2 мин. при применении цилиндрич. линзы. Разрешение достигает 1—2 $см^{-1}$. Большинство активных в спектре комб. расс. полос CH_4, C_2H_6, C_2H_4 и NH_3 можно получить при давл. 1—3 *атм* за 2—100 час. В. А.

32860. О выборе нормалей и методах градуировки призменных инфракрасных спектрометров. Александров А. Н., Никитин В. А., Успехи физ. наук, 1955, 56, № 1, 3—53

Обзор. Библ. 41 назв. И. Л.

32861. Спектрограф большой дисперсии и разрешающей силы. Рыскин А. И., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, 19, № 1, 81—82

Даны описание и схема оптич. части трехпризменного спектрографа со стеклянной оптикой (ИСП-67). Прибор имеет четыре камеры (К) с фокусными расстояниями f_1=180 (I), f_2=500 (II), f_3=1500 (III), работающие с соответствующими коллиматорами, и автоколлимационную камеру (АК) с f_4=3000 *мм* (IV). Разрешающая сила спектрографа с АК намного выше, чем разрешающая сила всех других спектрографов, выпускаемых нашей пром-стью. Приведенные параметры I, II и III показывают преимущество этих К по сравнению с соответствующими К спектрографа ИСП-51, однако III уступает в дисперсии. Для полного использования разрешающей силы спектрографа с АК необходимо хорошо термостатировать помещение, в котором установлен прибор. А. Б.

32862. Ослабление света вращающимся сектором в фотографической спектрофотометрии. Ланг (Meßbare Lichtschwächung mit dem rotierenden Sektor in der photographischen Spektralphotometrie. Lang Karl), Mikrochim. acta, 1955, № 2—3, 278—285 (нем., рез. англ., франц.)

Метод вращающегося сектора (ВС) имеет преимущество перед другими методами ослабления интенсивности света, так как расчет степени почернения следует непосредственно из отношения светлых и темных пауз. Исследована возможность применения ВС для фотографич. фотометрии и возможность сравнения источников света, питаемых переменным и постоянным током. Ослабление от ВС (прерывная экспозиция) сравнивалась с ослаблением от дымчатого фильтра (непрерывная экспозиция). Вращение сектора варьировалось от 8 до 150 прерываний в 1 сек. Результаты представлены графически. Получено, что при числе прерываний 8—15 в сек. почернение при непрерывной экспозиции меньше, чем при прерывной; при 15—80 прерываний в 1 сек. соотношение почернений обратное и частота свыше 100 прерываний в 1 сек. не дает различия почернений (граничная частота). Расхождения результатов при применении ВС у разных авторов объясняются применением частоты прерываний ниже граничной. ВС рекомендуют применять с частотой прерываний свыше граничной. Это верно и для световых источников, питаемых переменным током. А. Л.

32863. Некоторые особенности работы фотоэлектрических установок с разверткой спектра. Абрамсон И. С., Могилевский А. Н., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, 19, № 1, 49—52

Рассмотрено влияние ширины щелей диспергирующей системы и постоянной времени τ регистрирующей части на показания фотоэлектрич. установок с разверткой спектра. Указывается, что искажения формы исследуемой симметричной спектральной линии за счет использования широких щелей носят симметричный характер и не зависят от направления развертки. Влияние τ оказывается несимметричным, сказываясь в „затягивании" показаний. Последнее приводит к тому, что при развертке двух близких линий искажение показаний особенно велико, если сначала проходит сильная, а затем слабая линия. Рассмотрение переходных характеристик одно- и многозвенных фильтров низких частот показывает, что оптимальное число ячеек равно двум. При этом эквивалентная полоса шумов (для постоянного времени установления τ) оказывается меньшей, чем у однозвенного. Дальнейшее увеличение числа ячеек нерационально, поскольку уменьшение полосы шумов оказывается незначительным, а коэфф. передачи фильтра трудно сохранить достаточно высоким. Отмечается, что применение самопишущего потенциометра в качестве инерционного элемента схемы невозможно, в отличие от гальванометра, так как искажения, вносимые самопишущим потенциометром, зависят от амплитуды сигнала, а не только от его формы. В. Д.-К.

32864. Спектрографы ДФС-2 и ДФС-3 с диффракционными решетками. Тверянкина Р. И., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, 19, № 1, 28—29

Краткое описание и характеристики. Ю. Б.

32865. Спектроскопические интенсивности и фотографическое почернение. Николс (Spectroscopic intensities and photographic blackening. Nicholls R. W.), J. Optical Soc. America, 1953, 43 № 10, 882—886 (англ.)

Описывается метод, позволяющий судить об условиях в источнике света непосредственно по микроденситограмме спектра испускания данного источника. Целесообразно использовать этот метод для быстрой, хотя и недостаточно точной оценки условий в источнике. В случае обнаружения таким способом каких-либо явлений (напр. существования необычных условий возбуждения) следует произвести обычное гетерохромное фотометрирование пластинки. Таким образом можно избежать необходимости фотометрирования тех пластинок, которые не представляют непосредственного интереса, и сэкономить значительное время. Чтобы пользоваться описываемым методом, надо, кроме измерения почернений, иметь некоторые сведения об относительных вероятностях перехода рассматриваемых полос. Для большинства полос испускания, наблюдаемых в спектре Солнца, такие данные имеются. Автор считает, что предлагаемый метод найдет применение в первую очередь при изучении солнечного спектра. Т. М.

32866. Регистрирующий спектрофотометр СФ-2м. Осипова В. Н., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, 19, № 1, 55—56

Краткая технич. характеристика. А. Л.

32867. Простая двойная ахроматическая линза для спектроскопических целей. Рамзи (A simple achromatic doublet for spectroscopic purposes. Rumsey N. J.), J. Scient. Instrum., 1955, 32, № 10, 403 (англ.)

Для исправления хроматич. аберраций обычно плоская задняя поверхность плосковогнутой двойной ахроматич. линзы делается незначительно выпуклой. При

этом кома не исправляется, но она не вносит сильных искажений в спектр. Такие линзы применяются в спектроскопах, телескопах и пр. Е. М.

32868. Флюоритовый вакуумный монохроматор. **Куликов С. А., Яковлева А. В.,** Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 1, 86—87

Описан флюоритовый вакуумный монохроматор (М) с фотоэлектронным приемником излучения. Приведена оптич. система М и насадки (Н), при помощи которой он может быть превращен в двойной. Установка по длинам волн М и Н производится раздельно. Одинарный М дает возможность работать в области 2500—1350 А, а двойной — до 1400 А. Путем измерения интенсивности излучения на выходных щелях основного и сдвоенного М определены потери света в Н, равные у 2500 А 50%, а у 1500 А 85%. Такие же потери приняты и для основного М. Сравнение кривой относительного излучения водородной лампы в области 2500—1700 А, полученной на М при помощи фотоумножителя с флуоресцирующим экраном, с кривой, ранее полученной фотографич. методом (Иванова М. К., Яковлева А. В., Изв. АН СССР, сер. физ., 1950, **14**, 561), показало совпадение их до 2000 А. Дальнейшее расхождение кривых объяснено невозможностью при фотографич. методе учитывать потери света в приборе. Ю. Б.

32869. Вакуумный флюоритовый спектрограф, фотографический материал для него и некоторые исследования. **Яковлева А. В., Громова И. И., Протас И. Р.,** Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 1, 60—61

В приборе под вакуумом можно перемещать диафрагму на щели, кассету и изменять ширину щели в пределах 0,01—0,36 *мм*; светосила 1 : 10 для длины волны $\lambda = 1600$ А; рабочая область 1300—2100 А. Среди приведенного списка линий Mo, полученных в спектре разряда в атмосфере Ar с Mo-катодом, имеется новая группа линий у 1750 А, приписываемая Mo II, которая отсутствует в существующих списках линий. Установлено, что спектр молекулярного водорода имеет резкое распределение интенсивности в зависимости от материала катода и газа, присутствующего в трубке. Разработан новый эмульсионный слой, содержащий значительное кол-во галоидного Ag и очень малое кол-во желатины, который в вакуумной области значительно превосходит по чувствительности и разрешающей способности применяющиеся в настоящее время фотоматериалы. Л. Ж.

32870. Новые методы применения мультиплекс-эталона для спектроскопии высокой разрешающей силы. **Королев Ф. А.,** Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 1, 78—79

Применение мультиплекс-эталона с компонентами почти одинаковой толщины приводит к возрастанию области дисперсии в $m = h/\Delta h$ раз (Δh — разница в толщинах компонентов эталона, h — толщина одного из компонентов эталона) и к уменьшению предела разрешения в 0,64 раза по сравнению с соответствующими значениями для компонентов эталона. И. Л.

32871. Двухлучевой метод спектральной селекции с пламенем. **Алкемаде, Милац** (Double-beam method of spectral selection with flames. Alkemade C. T. J., Milatz J. M. W.), J. Opt. Soc. America, 1955, 45, № 7, 583—584 (англ.)

Описывается принцип двухлучевого фотометра без диспергирующей системы для целей спектрохим. анализа. Свет от исследуемого источника вращающимся диском поочередно пропускается либо непосредственно на фотоумножитель (Ф), либо попадает на него через пламя, содержащее примесь отыскиваемого элемента. Усиленное напряжение Ф детектируется синхронным детектором, на выходе которого появляется выпрямленное напряжение лишь в случае наличия в спектре линий искомого элемента. Разрешающая способность прибора $\geqslant 0,1$ А. В. Д.-К.

32872. Применение электрометра с динамическим конденсатором для фотоэлектрической регистрации спектров. **Малявкин Л. П., Абрамсон И. С.,** Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 1, 40—42

Для усиления напряжения сигнала на накопительном конденсаторе фотоэлектрич. регистратора спектров применена схема электрометра с динамич. конденсатором (ДК). ДК, емкость которого изменяется с частотой 170 *гц* с помощью электромагнита, питаемого звуковым генератором, присоединен через омич. сопротивление к накопительному конденсатору (НК). Образующаяся переменная составляющая напряжение на ДК, пропорциональная по амплитуде постоянному напряжению на НК, усиливается сначала электрометрич. каскадом по схеме с «плавающей сеткой», а затем — обычным ламповым усилителем. Усиленное напряжение подводится к синхронному детектору, на который также подается опорное напряжение от звукового генератора, питающего электромагнит. Напряжение с выхода детектора после оконечного усилителя постоянного тока попадает на самопишущий потенциометр ЭПП-09. Приведены результаты испытаний стабильности и точности работы схемы. В. Д.-К.

32873. Радиоспектрограф для изучения ядерного квадрупольного резонанса. **Бюйль—Боден** (Spectrographe hertzien pour l'étude de la résonance quadrupolaire nucléaire. Buyle-Bodin M.), Onde électr., 1955, 35, № 338, 485—486 (франц.)

Описывается радиочастотное устройство для наблюдения ядерного квадрупольного резонанса на частоте 40 *Мгц*. Приведены схемы измерительного генератора и фазового детектора. Л. Ш.

32874. Весы для определения магнитной восприимчивости. **Айриг, Колдуэлл** (Magnetic susceptibility balance. Ihrig Judson L., Caldwell Robert G.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 6, 320—323 (англ.)

Описана простая установка для определения магнитной восприимчивости по интегральному методу Гуи, пригодная для учебного лабор. практикума и для магнетохим. исследований. В установке использованы обычные микровесы и постоянный магнит из сплава Альнико, применяемый в магнетроне. Исследуемое в-во помещается в стеклянную пробирку диам. 13 *мм*, длиной 20 *см*, подвешенную на тонкой Cu-проволоке к одному из плечей коромысла весов. Пробирка защищается стеклянным кожухом. Весь прибор укреплен на деревянной раме. Значения магнитной восприимчивости ацетона и бензола, полученные на описанной установке, отличаются от литературных данных $\leqslant 0,2\%$. Основной недостаток — невозможность изменять напряженность поля и, таким образом, проверять исследуемое во-во на ферромагнитные загрязнения. Это ограничивает возможность применения установки в основном органич. в-вами. В. Б.

32875. Прибор для точного измерения малых оптических плотностей. **Кросс** (An instrument for the accurate measurement of low optical densities. Cross A. S.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 2, 59—60 (англ.)

Описан дифференциальный фотоэлектрич. фотометр для измерений фотографич. плотностей в пределах 0—0,3 с воспроизводимостью 0,0001. Луч света от осветителя проходит через оптич. систему и модулятор, сконструированный из двух поляроидов, и далее через измеряемый объект поступает в фотоэлемент с запирающим слоем. Второй луч проходит через регулируемый оптич. клин во второй фотоэлемент. Изменение напряжения на 10% смещает нуль на 0,001. Для по-

лучения воспроизводимости 0,0002 нулевая точка должна проверяться каждые 5 мин. Приведены оптич. и электрич. схемы. Л. Б.

32876. Фотоэлектрический компаратор для промера осциллограмм. Филлипс (Photoelectric comparator for measuring oscillograms. Phillips Bruce H.), Rev. Scient. Instrum., 1954, **25**, № 10, 971—975 (англ.)

Описано устройство для промера фотографий осциллограмм, в основу которого положен измерительный микроскоп Цейса. Середина линии на фотографии устанавливается с точностью до нескольких μ с помощью сложного оптич. устройства и фотоумножителя. «Середина» линии определяется устройством как геометрич. место точек, с обеих сторон которых через фактич. изображение линии проходит одинаковое кол-во света. Э. Т.

32877. Счетчик точек на базе крестообразного столика Лейтца. Чейс (A point counter based on the leitz mechanical stage. Chayes F.), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 1-2, 126—127 (англ.)

Описан механич. счетчик точек в микроскопич. препаратах, изготовленный из обычного крестообразного столика к микроскопу Лейтца. Счетчик приводится в действие вращением (вручную) головки столика; при этом защелкиваются (пружинящим штифтом) углубления, сделанные в головке снизу (24 углубления). Номер углубления прочитывается по шкале. Л. Б.

32878. Саморегистрирующий микрофотометр для анализа клеток. Бургхардт, Хюден, Нюквист (A computing microphotometer for cell analyses. Bourghardt S., Hydén H., Nyquist B.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 5, 186—189 (англ.)

Описан саморегистрирующий микрофотометр с оптич. разверткой для биологич. исследований. На площади исследуемого образца размером до 30×36 *мм*, находящейся в предметной плоскости микроскопа, могут быть сделаны 12 000 измерений. Результаты автоматически пересчитываются и регистрируются в виде цифр. отпечатываемых на бумаге в местах, соответствующих положению промеряемых участков на образце. Разрешающая способность прибора ∼ 1 μ. Весь цикл измерений производится в два этапа. Сначала в течение 4 мин. измеряемые сцинтилляционным счетчиком типа RCA 5819 интенсивности света в 12 000 точках после автоматич. пересчета регистрируются на «запоминающем устройстве», в той же последовательности, в какой ведется развертка элементов изображения объекта. Развертка осуществляется с помощью бесконечной стальной ленты с маленькими отверстиями, последовательно смещенными друг относительно друга. При движении ленты происходит развертка изображения по 120 строкам, на каждой из которых делается 100 измерений. Во втором этапе за 80 мин. производится отпечатывание в виде цифр результатов измерения на бумажном листе размером 45×45 *см*, где, кроме того, фотографически отпечатывается соответствующее увеличенное изображение исследуемого объекта, снятое перед измерениями. В. Д.-К.

32879. Дифференциальный рефрактометр высокой чувствительности. Гест (A differential refractometer of high sensitivity. Guest P. G.), Austral. J. Phys., 1955, **8**, № 2, 212—223 (англ.)

В основу оптич. части прибора положена конструкция рефрактометра типа Жамена. Для уменьшения влияния изменений т-ры на стабильность прибора берутся пластинки Жамена толщиной 1 *см*. Система диафрагм в приборе выделяет 4 интерферирующих луча. Два верхних луча, дающих интерференционные полосы сравнения, отклоняются 20-градусной призмой и зеркалом на катод фотоумножителя типа 931 А. Нижняя пара лучей дает основную интерференционную систему полос и отражается зеркалом на катод второго фотоумножителя того же типа. Приводится схема стабилизированного выпрямителя и усилителя тока, на выходе которого измеряется разностный ток от обоих фотоумножителей. Описываются способы точного совмещения основных полос интерференции и полос сравнения для случая полностью непоглощающих и мало различающихся по поглощению жидкостей. Прибор обладает хорошей стабильностью и воспроизводимостью измерений и предназначается для измерений малых изменений показателей преломления газов и жидкостей. Чувствительность рефрактометра $1 \cdot 10^{-8}$ для водн. образцов и $1 \cdot 10^{-9}$ для газов при кювете длиной 20 *см*. В. Л.

32880. Успех Зернике и фазоконтрастный микроскоп. Оикава (F. Zernike の業績と位相差顕微鏡. 及川昇), 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan Chem., 1954, **8**, № 4, 34—36 (япон.)

32881. Регистрирующий микрофотометр МФ-4. Коссов Г. Я., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 1, 56—57

Краткое описание фотоэлектрич. регистрирующего микрофотометра МФ-4 с регистрирующей частью. Запись микрофотограммы производится на фотопластинке 13×18. Ошибки в записи, приведенные к объекту, не превышают 0,02 *мм*. В. Д.-К.

32882. Новый способ градуировки трехцветных колориметров. Лобанова Н. В., Светотехника, 1955, № 4, 7—9

Предложен расчетный способ градуировки трехцветных колориметров по известным координатам цветности. Л. Б.

32883. Влияние температурной обработки на изменения сопротивления висмутовых напыленных болометров. Рейман (Temperungseinfluβ auf das Widerstandsverhalten von aufgedampften Wismutbolometern. Reimann H.), Ann. Physik, 1955, **16**, № 1—2, 52—58 (нем.)

Приводятся результаты измерений сопротивления R и температурного коэфф. $\beta = dR/Rdt$ Bi-болометров разной толщины, изготовленных испарением Bi в вакууме. Для всех исследованных болометров R за один и тот же промежуток времени увеличивается на величину, пропорциональную начальному сопротивлению R_0, так что относительное возрастание сопротивления $\Delta R/R$ оказывается практически одинаковым для всех болометров (∼10% за 15 дней). β для болометров с малым R (толстые слои) оказывается бо́льшим, чем у болометров с высоким R (тонкие слои). По истечении 30 дней величина β несколько снижается. Применение термич. тренировки в печи при $t \leqslant 120°$ в течение 24 час. позволяет сократить процесс естественного старения. β тренированных болометров оказывается несколько выше (на 10—20%), чем у нетренированных. В. Д.-К.

32884. Исследование висмутового болометра при прямоугольно- и синусоидально-модулированном излучении. Рейман (Untersuchungen am Wismutbolometer bei rechteckig und sinusförmig modulierter Bestrahlung. Reimann H.), Ann. Physik, 1955, **16**, № 1-2, 59—67 (нем.)

Bi-болометр включался в схему моста, питавшегося от звукового генератора, и усиленное напряжение сигнала с диагонали моста подавалось на осциллограф. Измерены зависимости колебаний т-ры болометра от частоты модуляции света при давлениях газа в корпусе болометра $760-10^{-3}$ *мм* рт. ст., а также зависимость от давления постоянной времени нескольких болометров. В результате найдено, что теоретич. представления, выведенные в предположении синусоидальной модуляции, могут быть использованы для случая прямоугольной формы модуляции излучения как при расчете

времени установления, так и для чувствительности болометра. В. Д-К.

32885. Синхронный мотор с полым шпинделем для оптических инструментов. Нортон (A hollow spindle synchronous motor for use in optical instruments. Norton D. G.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 7, 285 (англ.)

Предложен синхронный мотор с полым шпинделем, использованный для модуляции луча света с постоянной частотой. Прибор, переделанный из часового мотора, имеет стальной ротор с явно выраженными намагниченными полюсами и статор с обмоткой. Осью ротора служит трубка из мягкой стали диам. 19 *мм*. Ось вращается в одном прецизионном шарикоподшипнике. Мотор надежно работает при частоте тока $\leqslant 200$ *гц*. Ю. Б.

32886. Простая рентгеновская камера для определения кристалличности целлюлозы. Трейбер, Берндт, Рук, Топлак (Eine einfache Röntgen-Kamera zur Kristallinitätsmessung. Treiber E., Berndt W., Ruck M., Toplak H.), Chem.-Ingr-Techn., 1954, **26**, № 12, 687—688 (нем.)

Кратко описана новая рентгеновская камера для определения в производственных условиях степени кристалличности препаратов целлюлозы. А. П.

32887. Некоторые замечания относительно рентгеновской фокусирующей камеры типа Гинье. Д'Ай (Some remarks on the Guinier-type X-ray focusing camera. D'Eye R. W. M.), Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1954, № C/R 1524, 6 (англ.)

Описана рентгеновская фокусирущая камера типа Гинье. Диаметр камеры 8,7 *см*. В качестве монохроматора использовалась плоскость (1011) изогнутой кварцевой пластинки (R=250 *мм*). Образец в форме пластинки 2×2 *мм* располагается по касательной к окружности пленки. Порошковые образцы наносятся на поверхность Al-фольги толщиной $\sim$0,25 *мм*, которая крепится к латунному держателю. После окончания экспозиции на пленку впечатывается масштаб с ценой деления 1/10 *мм*, позволяющий избежать параллакса при измерениях и уменьшить ошибку, вносимую сокращением пленки при высушивании. Разделение дублета $Cu\alpha_1$ и $Cu\alpha_2 \sim 0,1$ *мм* при очень тонких линиях. Подробно описан способ юстировки и калибровки камеры. Приведены результаты исследования $ThSe_2$ и $UO_3 \cdot H_2O$. Полученные значения $\sin^2 \vartheta_i$ указывают на отсутствие ошибки из-за абсорбции. Автор полагает, что качество получаемого эксперим. материала допускает определение в случае низкосимметричных структур. А. Б.-З.

32888. Измерение полного набора рентгеновских отражений от монокристалла при помощи диффрактометра со счетчиком Гейгера. Фернас, Харкер (Apparatus for measuring complete single-crystal X-ray diffraction data by means of a Geiger counter diffractometer. Furnas Thomas C., Jr, Harker David), Rev., Scient. Instrum., 1955, **26**, № 5, 449—453 (англ.)

Разработан рентгеновский диффрактометр с Г.—М.-счетчиком для исследования малоустойчивых монокристаллов (протеины). Прибор позволяет производить отсчет углов с точностью $\pm 0,015°$, измерять постоянные кристаллич. решетки и интегральную интенсивность рефлексов. Основной частью прибора является приспособление, позволяющее поворачивать кристалл вокруг каждой из осей Эйлера, для приведения узлов обратной решетки в экваториальную плоскость с целью измерения интенсивности отражений. Это позволяет обследовать множество точек обратной решетки, находящихся на поверхности полушария при одной установке кристалла. Поворот кристалла осуществляется посредством червячных шестерен с точностью $\pm 0,01°$. Намечены два пути для съемки обратной решетки при помощи сконструированного прибора: 1) регистрация отражений, соответствующих точкам обратной решетки, расположенных на конусе с углом $90 - \varkappa$, где $\varkappa$ — угол поворота кристалла по ноннусу червячной шестерни; 2) регистрация отражений от зоны точек обратной решетки. Отмечено, что измерение интегральной интенсивности 2485 отражений от кристалла Ribonuclease II ($P2_1$) потребовало 55 час. при времени облучения кристалла 24 часа. А. Б-З.

32889. 20 лет острофокусным рентгеновским трубкам. Мальш (20 Jahre Feinfokus-Röntgenröhren. Malsch Friedrich), Z. Metallkunde, 1955, **46**, № 9, 611—613 (нем.)

Обзор. Библ. 28 назв. А. Л.

32890. Коллимационная ошибка, вносимая круговыми диафрагмами, при рассеянии рентгеновских лучей под малыми углами. Краник (The collimation error of circular apertures in small-angle x-ray scattering. Kranjc Katarina), Glasnik mat.-fiz. i astron., 1954, **9**, № 3-4, 179—190 (англ.; рез. хорв.).

Дана теория ошибки, вносимой двумя круговыми диафрагмами, при рассеянии рентгеновских лучей под малыми углами. Получены аналитич. выражения для распределения интенсивности на пленке $I(x)$. При использовании функции $I_0(x)$ в форме распределения Максвелла коллимационная ошибка приводит к уменьшению наклона кривой рассеяния (в координатах $\lg I$, x) в области малых углов. При использовании $I_0(x)$ в форме функции Гаусса коллимационная ошибка приводит к занижению размера частиц, причем с увеличением размера частиц увеличивается ошибка. А.Б-З.

32891. Аппаратура для ультрафиолетовой микроскопии. (Обзор зарубежных данных). Бернштейн М. Л., Кишиневский В. Б., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 10, 1256—1259

32892. Протонный микроскоп (Le microscope protonique. M. J. A.), Usine nouvelle, 1954, **10**, №5, 25, 27 (франц.)

Итоги работы по созданию протонного микроскопа, проводившиеся во Франции более десяти лет. На приборе с электростатич. оптикой и ускоряющим напряжением 40—60 *кв* достигнута разрешающая способность, приближающаяся к получаемой в электронной микроскопии. Авторы рассчитывают получить в новом приборе разрешающую способность в 2—3 раза более высокую, чем в электронном микроскопе. В. В.

32893. Электронный микроскоп. Хейн (The electron microscope- a review. Haine M. E.), Advances Electronics and Electron. Phys., 1954, **6**, 295 (англ.)

Обзор. Библ. 140 назв. А. С.

32894. Термоионная эмиссионная микроскопия. Часть I. Основы. Хейденрейк (Thermionic emission microscopy of metals. Part I. General. Heidenreich R. D.), J. Appl. Phys., 1955, **26**, № 6, 757—765 (англ.)

Предложена конструкция термоионного эмиссионного микроскопа для исследования поверхности металлов. Прибор работает на напряжении 10—25 *кв* и дает увеличения × 250, × 1000, × 2500, × 4000 при разрешении до 900 A. Т-ра катода измеряется хромель-алюмелевой термопарой с точностью ± 5°. Прибор может быть использован как электронограф. Для исследования в микроскопе поверхность металла подвергается активации электроположительными элементами Ba, Sr, Cs, Rb и Th. Установлено, что наиболее воспроизводимые результаты дают Ba и Sr. Хим. р-ция при активации: $BaO + R + O_2 \rightleftarrows Ba + RO + O_2$, $Ba + M \rightleftarrows Ba + Z + Ze^-$; Z — степень иониза-

ции, O_2 — остаточный кислород в системе, R — восстановитель и M — исследуемый металл. Найдено, что Ba-покрытие в р-ре 3 частей муравьиной к-ты и 1 части изопропилового спирта наиболее удобно. Толщина покрытия 5×10^{-7} *моль/см*^{3} (10 атомных слоев Ba). Интерпретация изображений проводилась с использованием равенства Шоттки. Указана возможность построения полюсных фигур в случае установления связи между интенсивностью эмиссии и миллеровскими индексами кристаллич. плоскости. Приведены снимки, иллюстрирующие работу микроскопа. А. Б.-З.

32895. О некоторых способах измерения полных сопротивлений на метровых и дециметровых волнах и их использование для изучения диэлектрических свойств твердых и жидких тел. Лебрён (Sur quelques techniques de mesure d'impédances en ondes métriques et décimétriques et leur utilisation pour l'étude des propriétes diélectriques de substances solides et liquides. Lebrun André), Ann. phys., 1955, **10**, jan.-fevr., 16—70 (франц.)

Обзор. Библ. 74 назв. Б. Г.

32896. Автоматические регистрирующие крутильные весы для измерения магнитной восприимчивости. Крофт, Донахо, Лав (Automatic recording torsional magnetic susceptibility balance. Croft G. T., Donahoe F. J., Love W. F.), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 4, 360—363 (англ.)

Описывается прибор для автоматич. снятия кривой зависимости крутящего момента, действующего на образец от напряженности магнитного поля. Принцип действия: крутящий момент образца через длинный кварцевый стержень передается на рамку зеркального гальванометра. При угловом отклонении зеркальца $< 10^{-8}$ *радиана* возникает изменение освещенности двух фотоэлементов, и фотоэлектрич. усилитель создает в рамке гальванометра ток, компенсирующий своим моментом крутящий момент образца. Этот ток, являющийся мерой момента, непрерывно записывается регистрирующим миллиамперметром. Ток питания магнита, в поле которого находится образец, плавно понижается, начиная от заданного значения. Запись его производится электронным потенциометром. Соответствие двух записей устанавливается периодич. одновременным замыканием входов обоих самопишущих приборов. Прибор разработан для изучения эффекта Гааз-ван-Альфена в металлах. При этом изучении образец и гальванометр находятся в вакууме и образец охлаждается жидким He. Прибор может быть применен для изучения зависимости любого физ. свойства от напряженности магнитного поля. Приведены блок-схемы и принципиальные схемы основных узлов. В. Р.

32897. Держатель образцов диэлектрика в волноводе в трехсантиметровом диапазоне волн. Рейнолдс, Филдинг (Preformed dielectric sample holder for three centimeter wave-guide measurements. Raynolds S. I., Fielding John), Rev. Scient. Instrum., 1954, **25**, № 10, 1035 (англ.)

При измерениях диэлектрич. постоянных и потерь в твердых материалах в ряде случаев возникает необходимость иметь прецизионные закороченные волноводные секции с очень малыми потерями. Предлагается сравнительно простой способ изготовления таких секций, обеспечивающих малые потери. Способ заключается в выдавливании волноводной полости в куске меди, закрепленной в спец. обойму с помощью 500-*т* пресса. Указывается, что таким же способом были изготовлены отдельные отрезки волновода. И. Х.

32898. К определению толщины тонких металлических слоев по измерению температурного коэффициента сопротивления. Тунакан (Zur Bestimmung der Dicke dünner Metallschichten aus dem Temperaturkoeffizienten des Widerstandes. Tunakan S.), Istanbul Univ. fen fak. mec., 1954, C 19, № 1, 15—22 (нем.; рез. турец.)

32899. Измерение толщин с помощью ультразвука. Нива (超音波厚み計. 丹羽登), 計測, Кэйсоку, J. Soc. Instrum. Technol., Japan, 1955, 5, № 3, 116—122 (япон.)

Обзор. Библ. 7 назв. А. С.

32900. О новом методе измерения комплексной диэлектрической проницаемости жидкостей на сверхвысоких частотах. Бро (Sur une nouvelle méthode de mesure de la constante diélectrique complexe des liquides en hyperfréquence. Brot Claube), C. r. Acad. sci., 1954, **239**, № 9, 612—613 (франц.)

Описан метод, применимый для определения диэлектрич. проницаемости жидкостей со средними потерями ($\varepsilon'' < 1$). Исследуемая жидкость заливается в секцию волновода, замкнутую подвижным поршнем. Определение коэфф. затухания производится по измерениям коэфф. стоячей волны при двух определенных (резонансном и нерезонансном) положениях поршня. Действительная часть проницаемости находится обычным способом — по длине волны. И. Э.

32901. Капиллярный вискозиметр для серийного исследования малых количеств жидкости. Миранда (Een capillair-viscosimeter (type Zeitfuchs Cross-Arm) voor serieonderzoek van kleine hoeveelheden vloeistof. Miranda H. de), Chem. weekbl., 1954, **50**, № 43, 741—742 (голл.)

32902. Установка для быстрого экспериментального исследования уравнения состояния газа при повышенных температурах. Сорель (Dispositif pour l'étude expérimentale rapide des équations d'état des gaz aux temperatures élevées. Saurel J. R.), J. phys. et radium, 1953, **14**, № 3, 215—216 (франц.)

32903. Хроно-интерферометр для измерения плотности газа в переменных потоках. Кертис, Эмрик, Мак (A chrono-interferometer for measuring gas density during transient flows. Curtis C. W., Emrich R. J., Mack John), Rev. Scient. Instrum., 1954, **25**, № 7, 679—682 (англ.)

Подробно описан интерферометр для измерения плотности газа в переменном потоке как функции времени. Хроно-интерферометр является абс. прибором, пригодным для измерения изменений плотности газа в области 10^{-2}—10^{-5} *г/см*^{3}. Прибор имеет мало оптич. деталей и относительно прост в изготовлении. Э. Т.

32904. Лабораторная установка для получения активированных жидкостей, содержащих Rn^{222}. Санчес-Серрано (Un aparato de laboratorio para activar, con radon ^{222}Rn, liquidos. Sanchez Serrano E.), Bol. radiactividad, 1952—53, **25**, 93—103 (исп.; рез. англ.)

Описаны принцип действия и работа установки для непрерывного получения активированных радоном жидкостей. Источником служит 1 *мг* радия, приготовленный в сильно эманирующей форме. Установка предназначена для биологич. опытов с искусств. водой, активность которой примерно такая же, как активность естественной воды с высоким содержанием радона. В. К.

32905. Фототрубка как инструмент для исследования гамма лучей высокой интенсивности. Кох, Готфрид, Лам, Родс, Вальдивиа (Phototube high-intensity gamma survey instrument. Koch G. E., Gottfried H. L., Lamb W. R., Rhoads F. A., Valdivia J.), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 5, 499—501 (англ.)

Описан портативный инструмент для обнаруживания больших интенсивностей γ-лучей и отличающийся от Г.— М.-счетчика и ионизационных камер тем, что для работы в режиме насыщения требуется собирающий

потенциал всего 4,5 *в* для интенсивностей от 5 до 500 рентген в 1 час. Это устройство использует комбинацию фототрубки-фосфора в качестве основного элемента с обратным триодным электрометром. Фотоповерхность располагается против плоской поверхности стекла, что дает лучшее оптич. соединение, чем при цилиндрич. геометрии. Приведены характеристики для изменения тока в трубке от анодного напряжения для трех интенсивностей света. В. Б.

32906. Об искровых счетчиках. Розенблум (A propos du compteur a étincelles. Rosenblum S.), J. phys. et radium, 1955, 16, № 2, 1Г9 (франц.)

32907. Об измерении величины и распределении дозы в телах, облучаемых электронами. Маркус, Пауль (Über Dosismessung une Dosisverteilungen in elektronenbestrahlten Körpern. Markus B., Paul W.), Strahlentherapie, 1953, 92, № 4, 599—611 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассматриваются способы измерения дозы (Д) (кол-ва энергии электронов, поглощенной единицей массы тела) при облучении его электронным пучком. Использование эксперим. данных по определению тормозной способности для тонких слоев в-ва позволяет рассчитать величину Д, которая в случае воды в области энергий электронов 10^4—10^6 *эв* составляет 91 *эрг/г* и уменьшается при 10^6—10^7 *эв* до 83 *эрг/г*. Распределение Д в телах больших размеров изучается с помощью фотопластинки, помещенной под углом к электронному пучку в облучаемое тело. При этом места на фотопластинке, имеющие одинаковое почернение, соответствуют местам одинаковой Д. Приведены кривые распределения Д внутри серы, фантома и парафина для электронов с энергией 3 *Мэв*. Из приведенных данных видно, что возрастание и спад величины Д становится более пологим при возрастании энергии падающих электронов от 2 до 5 *Мэв*. Высота максимума Д на кривой распределения увеличивается при росте порядкового номера в-ва. В. Л.

32908. Усовершенствования фильтров, отражающих тепло. Эпстейн (Improvements in heat-reflecting filters. Epstein L. Ivan), J. Opt. Soc. America, 1955, 45, № 5, 360—362 (англ.)

На основании проведенных ранее автором теоретич. исследований по распространению света в периодически неоднородной непоглощающей среде (J. Opt. Soc. America, 1952, 42, 806) дается метод получения фильтра, отражающего ИК-лучи спектра и пропускающего видимый свет. В. Л.

32909. Использование Ar^{37} для определения поведения малых количеств аргона в вакуумных системах. Карр, Калп (Use of A^{37} to determine argon behavior in vacuum systems. Carr Donald R., Kulp J. Laurence), Rev. Scient. Instrum., 1955, 26, № 4, 379—381 (англ.)

32910. Высоковакуумное оборудование. Савинский К. А., Завод. лаборатория, 1955, 21, № 9, 1111—1127

Обзор. Рассмотрены основные характеристики современных насосов, приборов для измерения малых давлений, конструкций некоторых узлов вакуумных установок и техники обнаружения течей. Библ. 27 назв. Л. А.

32911. Ионизационный воздушный насос. Варади (Ionizációs légszivattyú. Váradi F. Péter), Magyar tud. akad. müsz. tud. oszt. közl., 1954, 13, № 1-4, 159—169 (венг.)

Описана теория насоса и вычислено миним. давление, которое может быть получено с его помощью. Л. П.

32912. Опыт измерения давлений поршневыми весами. Ример, Сейдж (Experience with piston-cylinder balance for pressure measurements. Reamer H. H., Sage B. H.), Rev. Scient. Instrum., 1955, 26, № 6, 592—593 (англ.)

Описана схема поршневого манометра (ПМ), соединенного с весами, на уравновешивающем плече которых подвешиваются 3 декады грузов и рейтер. Цилиндр ПМ вращается для уменьшения трения. Измеряемые давления $\leqslant 700$ *кг/см²*. Результаты калибрования ПМ изменились за период > 10 лет менее чем на 0,04%. П. К.

32913. Угольные термометры сопротивления. Хор, Маттьюс, Йейетс (Carbon resistor thermometers. Hoare F. E., Matthews J. C., Yates B.), Proc. Phys. Soc., 1955, B68, № 6, 388—389 (англ.)

В опытах при т-рах жидкого водорода и Не обнаружено, что стабильность характеристики угольного термометра сопротивления (ТС) и воспроизводимость его показаний намного повышаются, если ТС держать при измерениях изолированно от охладителя. При этом нагревание ТС между опытами не играет существенной роли. Ю. Т.

32914. Электрическое измерение температуры. Перне (La mesure électrique des températures. Pernet G.), Électricien, 1955, 83, № 1942, 110—114 (франц.)

Описываются общие принципы измерения т-ры методами термометра сопротивления и термопарами. Приводятся схемы автоматич. компенсации т-ры холодного спая и обсуждаются вопросы использования приборов, измеряющих т-ру, в качестве автоматич. регуляторов. В. Д.-К.

32915. Выбор интерполяционной формулы и системы реперных точек для воспроизведения международной температурной шкалы в интервале от 400 до 1063°. Алиева Ф. З., Тр. Всес. н.-и. ин-та метрол., 1955, вып. 25, 44—53

Исследованы интерполяционные ф-лы 2-й и 3-й степени с различными системами реперных точек в отношении целесообразности их применения при измерении т-ры Pt-термометром сопротивления в интервале 419,6—1063°. Реперные точки выбирались так, чтобы между ними функции влияния не принимали значения >1 (Пилипчук Б. И., Тр. Всес. н.-и. ин-та метрол., 1948, вып. 4, 64). В случае квадратичной ф-лы, если t_1 и t_3 — границы заданного интервала, это условие выполняется при $(d\varphi_2 / dt)_{t=t_2} = 0$ или $t_2 = (t_1 + t_3)/2$. Для четырех систем реперных точек, приближенно удовлетворяющих поставленному условию: t_0, t_{Zn}, t_{Au} (I); t_0, t_{Sb}, t_{Au} (II); t_{100}, t_{Sb}, t_{Au} (III) и t_{Zn}, t_{Ag-Cu}, t_{Au} (IV) величины суммарных погрешностей при всех промежуточных т-рах, вычисленные по данным градуировки в реперных точках, меньше погрешностей градуировки. Наименьшие погрешности в промежуточных т-рах имеют место в системе I. Для куб. ф-лы границами интервала являются реперные точки t_1 и t_4; рациональное расположение t_2 и t_3 определяется условиями: $(d\varphi / dt)_{t=t_2} = (d\varphi_3 / dt)_{t=t_3} = 0$ и $t_2 - t_1 = t_4 - t_3$; тогда $t_3 = {}^1/_2 [t_1 + t_4 + (t_1 - t_4) / \sqrt{5}]$ и $t_3 = {}^1/_2 [t_1 + t_4 - (t_1 - t_4) / \sqrt{5}]$. Только 3 системы: t_0, t_{Cd}, t_{Ag-Cu}, t_{Au}(V); t_{100}, t_{Zn}, t_{Ag-Cu}, t_{Au} (VI) и t_{100}, t_{Cd}, t_{Ag-Cu}, t_{Au}(VII) из 7, исследованных по данным градуировки, имеют благоприятное распределение погрешностей, т. е. максимумы погрешностей находятся в самих реперных точках. Предпочтение отдается системе V, которая включает в качестве одной из реперных точек t_0. Система t_0, t_{Zn}, t_{Ag-Cu}, t_{Au} (VIII) также пригодна для воспроизведения температурной шкалы, так как разность между суммарной погрешностью и погрешностью, допущенной в ближайшей реперной

точке, не превышает 0,01°. Сравнение погрешностей, имеющих место при использовании систем I, V и VIII, приводит к выводу, что в интервале 419,6—1063° квадратичная ф-ла с системой реперных точек I имеет преимущество перед кубической. В. К.

32916. **Шкала платиновых термометров сопротивления на основе отношений интервалов.** **Пилипчук Б. И.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та метрол., 1955, вып. 25, 103—110

По мнению автора, для Pt-термометров целесообразнее пользоваться не таблицами отношений $w_t = R_t / R_0$, а таблицами отношений разностей сопротивлений («отношений интервалов») $v_t = (R_t - R_1) / (R_2 - R_1)$. Здесь R_t, R_0 — сопротивления термометра при т-рах t и 0° соответственно, а R_1 и R_2 — сопротивления термометра при т-рах двух каких-либо опорных точек, между которыми лежит т-ра t. При т-рах от 0—1063° отношение интервалов для всех пяти термометров, исследованных ранее (см. пред. реф.), совпадает с точностью до двух единиц четвертого знака. При повышении качества платины наблюдается заметное сближение величин v_t у сравниваемых термометров. Так, пользуясь средним значением v_t для нескольких термометров, сделанных из платины достаточно высокого качества, можно определить шкалу т-р в области 0—1063° с точностью до 0,1°, а 0—630° — с точностью 0,05—0,1°. Для характеристики отклонений величин отношений интервалов индивидуальных термометров от усредненных табличных значений автор пользуется функциями т-ры и «параметра чистоты». Не исключена возможность разделения каждой из этих функций на универсальную функцию только т-ры и универсальную функцию только параметра чистоты. Т. М.

32917. **Исследование и создание оптического пирометра для измерения полной лучистой энергии.** **Эбингер** (Studiul şi realizarea unui pirometru optic cu radiaţie totală. **Ebinger Georg**), Studii şi cercetări fiz., 1954, **5**, № 1-2, 157—159 (рум.)

Детально описан способ изготовления вакуумного термоэлектрорадиометра для измерения и автоматич. регулирования (с помощью надлежащего реле) т-ры в печах в интервале 800—2000°. «Горячий» спай термоэлемента состоит из приемника лучистой энергии — зачерненной тонкой (~ $3 \cdot 10^{-3}$ *мм*) Pt-круглой пластинки (диам. 3 *мм*), припаянной к столбику из Tl (длина 2,5, диам. 0,25 *мм*). Подробно описан способ пайки и сварки отдельных узлов радиометра. Л. К.

32918. **Инфракрасный радиационный пирометр.** **Хармер, Уотс** (An infra-red radiation pyrometer. **Harmer J. D., Watts B. N.**), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 5, 167—170 (англ.)

Приемником радиации в пирометре служит фотоэлемент из сернистого свинца. Фотоэлемент термостатирован. Поток энергии от измеряемого тела прерывается крыльчаткой с частотой 1000 *гц*. На крылья прерывателя фокусируется луч от источника сравнения — W-лампы накаливания. Сигнал от фотоэлемента усиливается и разделяется фазочувствительной схемой, которая управляет питанием лампы сравнения. Прибор работает на принципе сравнения интенсивностей излучения от измеряемого тела и источника сравнения. Диапазон измерения т-ры 200—1000°, точность ± 5°. О. Т.

32919. **Адиабатический калориметр для измерения теплот растворения при комнатной температуре.** **Бенсон, Бенсон** (Adiabatic calorimeter for measuring heats of solution at room temperature. **Benson G. C., Benson G. W.**), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 5, 477—481 (англ.)

Калориметрический сосуд, представляющий собой герметически закрывающийся цилиндр длиной 18 *см*, диам. 4 *см* из нержавеющей стали, подвешен на нейлоновых нитях внутри водяной оболочки, между двойными стенками которой циркулирует вода постоянной т-ры. Пространство между калориметрич. сосудом и водяной оболочкой гибким металлич. шлангом присоединено к вакуумной системе. Подлежащее растворению в-во помещается в тонкостенную стеклянную ампулу, укрепляемую внутри калориметра в спец. приспособлении, для раздробления ее в начале главного периода опыта. Для ускорения процесса растворения и перемешивания его содержимого калориметр вместе с водяной оболочкой может вращаться. Вращение ограничено 180° из-за необходимости определения теплового значения калориметра по компенсационной схеме подачей тока и для осуществления непосредственных контактов термопар с калориметром. Т-ра воды в оболочке может быстро изменяться; разность т-р между оболочкой и калориметром измеряется с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ град. серией из четырех Cu-константановых термопар. Десятью такими же термопарами с точностью $\pm 6 \cdot 10^{-5}$ град измеряется т-ра калориметра. С помощью описанного прибора была определена теплота растворения NaCl в воде при 25°. Полученные результаты хорошо согласуются с данными других авторов. Экстраполяцией найдена теплота растворения при бесконечном разведении, равная — 927 *кал/моль*. Т. Р.

32920. **Криостат и жидкостной конденсатор для измерения диэлектрической проницаемости кристаллических порошков по иммерсионному методу при низких температурах.** **Якшин М. М., Езучевская В. М.,** Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1955, вып. 29, 82—93

Описан модернизированный диэлькометр, пригодный для измерения диэлектрич. проницаемости кристаллич. порошков по иммерсионному методу при низких т-рах. Вместо термостата для жидкостного конденсатора (ЖК) установлен криостат. Модернизированный ЖК устранил прежние дефекты с точки зрения новой задачи при сохранении основных размеров его важнейших частей. Значительное сокращение поперечного габарита дало возможность удобно вводить ЖК в рабочее пространство криостата. Кроме криостата и ЖК, измерительный агрегат включает термостат с вмонтированной в него генераторной частью диэлькометра, вакуумную установку, автоматику включения и выключения нагревателя, потенциометрич. установку для определения т-ры ЖК, термопары и прочую арматуру. Методика работы с установкой дополнена и частично изменена по сравнению с применявшейся ранее (Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1946, вып. 20, 132). Вместо бензола в качестве эталонной жидкости применен толуол. Ранее используемые смеси толуола, хлорбензола и *о*-нитротолуола или нитробензола в качестве жидкой среды с различными значениями диэлектрич. проницаемости в широком интервале оказались пригодными для измерений до — 10°. Смеси из хлорбензола эфира и *о*-нитротолуола оказались отвечающими всем предъявляемым к ним требованиям. Л. Ж.

32921. **Электронный вакуумный дилатометр.** **Дули, Аткинс** (Electronic vacuum dilatometer. **Dooley M. E., Atkins D. F.**), Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 6, 568—571 (англ.)

Чувствительным элементом прибора служит трансформатор, напряжение на выходе у которого линейно связано с положением сердечника. Трансформатор питался током частотой 2000 *гц* при напряжении до 10 *в*. Чувствительность трансформатора к перемещению сердечника равна 0,8 *в/см* на 1 *в* входного напряжения. Выходное напряжение подается через усили-

тель и выпрямитель на самопишущий потенциометр, который чертит кривую зависимости изменения длины образца от т-ры. Т-ра измеряется хромель-алюмелевой термопарой. Для возможности работы с легко окисляемыми металлами вся установка помещается в вакууме 10^{-7} *мм* рт. ст. В статье приведена схема электрич. части прибора и образцы двух кривых. С. З.

32922. Высокопрецизионная смесительная машина для исследования быстрых реакций. Руби (Mixing machine of high precision for study of rapid reactions. Ruby W. R.) Rev. Scient. Instrum., 1955, **26**, № 5, 460—462 (англ.)

Даны схема и описание струйного смесителя для изучения быстрых р-ций посредством метода равномерного течения. Машина применима для р-ций с периодом полураспада от 6 мсек. до 1,6 сек. Результаты высокой точности достигаются с помощью «хим. задержки» (т. е. добавлением третьего р-ра к реакционной смеси). Где это невозможно, могут включаться ячейки для спектрофотометрич., потенциометрич. и кондуктометрич. измерений. Сочетание трех отдельных смесительных камер (снабженных или не снабженных промежуточными деталями для изменения длины пути между камерами) позволяет проводить предварительное смешение чувствительных реактивов непосредственно до начала основной р-ции. В. М.

32923. Установка для изучения скорости релаксации за фронтом ударной волны. Реслер, Шейб (An instrument to study relaxation rates behind shock waves. Resler E. L., Scheibe M.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 6, 1182—1183 (англ.)

Световой пучок в установке по методу полос (шлирен-метод) проходит через участок ударной трубки, и весь свет, проходящий через лезвие ножа, падает на фотоумножитель (Ф). Сигнал Ф соответствует разности плотностей между краями светового пучка. Благодаря соединению метода полос и Ф установка обладает большой чувствительностью и дает возможность заметить изменение атмосферной плотности на 0,5% на длине 1 *мм*, а в ударной трубке найти разность плотностей на расстоянии 0,1 *мм*, что соответствует времени порядка 0,1 μсек. А. Л.

32924. Прибор для микрофракционирования в вакууме. Гефтер Е. Л., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 5, 630

Прибор состоит из большой пробирки (П) с дополнительным отводом для соединения с вакуумным насосом и боковой горловиной, через которую проходит капилляр и термометр. В основную горловину П вставлен на шлифе водяной холодильник, работающий по принципу холодного пальца, нижний конец которого смещен в сторону от оси П. Пары фракционируемой жидкости, наливаемой через капилляр на дно П, конденсируются на поверхности холодильника и стекают в приемник, состоящий из четырех коротких пробирок, подвешенных внутри П. Смена приемников достигается поворотом холодильника. Ю. Т.

32925. Видоизмененный прибор Рамсей — Йонга для измерения давления пара жидкостей. Дамк (Modified Ramsey-Young apparatus for measuring vapor pressures of liquids. Dumke Walter H.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 7, 383 (англ.)

Даны краткое описание и рисунок прибора, предназначенного для физ.-хим. студенческого практикума. В. М.

32926. Прибор однократного испарения для исследования высококипящих смесей. Караваев Н. М., Зыков Д. Д., Кондуков Н. Б., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 2, 245—246

Прибор для исследований фазовых равновесий (ФР) в каменноугольных маслах состоит из металлич. цилиндра *А* для кипячения исходной смеси в кол-ве 150—180 *г*, снабженного электронагревателем и теплоизоляцией, и металлич. цилиндра В для сбора конденсата пара, охлаждаемого в стеклянном конденсаторе, шарики которого заполнены жидкостью (Ж) с т-рой кипения близкой к т-ре кристаллизации испытуемого в-ва, а конденсация происходит в пространстве между шариками и оболочкой. Конденсация паров Ж происходит во втором холодильнике шарикового типа, охлаждаемом водой. Трубка для отвода пара из *А* в *В* снабжена изоляцией и электрообогревателем, а трубка для переливания конденсата из *В* в *А*, доходящая до дна *А*, для устранения нагрева помещена в открытый сверху кожух. Установление ФР жидкой и паровой фаз фиксируется по постоянству их т-р в течение 20—30 мин., измеряемых термометрами. При испытаниях прибора на смеси $CCl_4 = C_6H_5CH_3$ максим. величина абсолютного отклонения от литературных данных по содержанию CCl_4 в паровой фазе равна +3,5 моль %. Приведена кривая ФР для системы нафталин — среднее масло, построенная по данным, полученным на описанном приборе. Ю. Т.

32927. Измерение молекулярного веса криоскопическим методом. Фудзисаки (氷點降下法による分子量測定. 藤咲洋平), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1955, **13**, № 3, 136—140 (япон.)

Обзор. А. Н.

32928. Прочный простой осмометр. (A simple, strong osmometer.), Lab. Practice, 1954, **3**, № 7, 304 (англ.)

Главной частью прибора для определения осмотич. давления, развиваемого р-рами полимеров, является никелированная медная ячейка (МЯ), содержащая 2 *мл* р-ра исследуемого полимера. Сверху в МЯ вставлен стеклянный капилляр (К) с отверстием диам. 0,5 *мм*, причем для предотвращения попадания в МЯ р-рителя используется Hg-затвор. Снизу МЯ закрыта полупроницаемой мембраной, прижатой к ней Cu-пластинкой с отверстиями. Прибор погружается в р-ритель, налитый в цилиндрич. контейнер, помещаемый при измерениях в термостат, причем измерительная часть К должна находиться над р-рителем. Разность уровней жидкости в К и втором таком же капилляре, расположенном рядом с К и опущенном одним концом в чистый р-ритель, пропорциональная осмотич. давлению, измерялась с помощью катетометра. Ю. Т.

32929. Дешевые генераторы и детекторы с батарейным питанием для мостиков переменного тока. Армитидж (Low-cost, battery-operated oscillators and detectors for a. c. bridges. Armitage M. D.), J. Scient. Instrum., 1955, **32**, № 8, 300—302 (англ.)

Генератор переменного тока (частота 1000 *гц*) работает на 3 кристаллич. триодах; выходное напряжение 1 *в* при сопротивлении нагрузки 700—10 000 *ом*. Содержание гармоник 5%; прибор потребляет ток силой 5 *ма* при напряжении 9 *в*. Детектор-усилитель имеет 3 каскада усиления (на кристаллич. триодах); чувствительность прибора 10 *μв* (при частоте 1000 *гц*); потребляет 1,5 *ма* при напряжении 2,6 *в*. Г. Т.

32930. Новый тип электрода для титрования в неводной среде. Минчевский, Лада (Nowy typ elektrody do miareczkowania w środowisku niewodnym. Minczewski Jerzy, Łada Zygmunt), Roczn. chem., 1955, **29**, № 2-3, 919—920 (польск.; рез. англ.)

Предлагается для потенциометрич. титрования в неводн. р-рах применять в качестве электрода сравнения хлорсеребряный электрод, погруженный либо в насыщ. р-р KCl в безводной CH_3COOH (I) (при титровании хлорной к-той в I и смесях с I), либо в 10%-ный р-р LiCl в CH_3OH (II) (при титровании в II и смесях с II). Электрод укреплен в пробирке, нижняя часть которой

заканчивается шлифом, погружаемым в титруемый р-р и играющим роль электролитич. ключа. Применение описанных электродов вместо каломельных устраняет затруднения, связанные с возникновением диффузионных потенциалов на границах водн. и неводн. сред, в частности — медленную стабилизацию и колебания измеряемых потенциалов. И. З.

32931. Усовершенствованный катоднолучевой полярограф Рандлса. Рейнолдс, Дейвис (An improved Randles-type cathode-ray polarograph. Reynolds G. F., Davis H. M.), Analyst., 1953, **78**, № 926, 314—319 (англ.)

Описан усовершенствованный катоднолучевой полярограф (КП) Рандлса (Randles J. E. B., Analyst, 1947, **72**, 301; Trans. Faraday Soc., 1948, **44**, 322) с линейной разверткой потенциала. В приборе предусмотрены: 1) калибрирование по оси Y; 2) компенсация емкости ячейки; 3) использование прибора для получения производных полярограмм. По сравнению с КП других типов описанный прибор обладает тем преимуществом, что за время жизни капли снимается только одна кривая (∼ за 2 сек), в результате чего к моменту начала следующего цикла конц-ия деполяризатора у поверхности капли успевает принять исходное значение. Обсуждается форма кривых как при обратимом, так и при необратимом восстановлении. С. Ж.

32932. Катоднолучевой полярограф с линейной разверткой. Дейвис, Сиборн (A linear sweep cathode-ray polarograph. Davis H. M., Seaborn Joyce E.), Electronic Engng, 1953, **25**, № 306, 314—321 (англ.)

См. пред. реф.

32933. Простой прибор для нанесения веществ на бумажные полосы для хроматографии. Баркер, Перри (A simple apparatus for loading paper strips for chromatography. Barker C. J., Perry R. H.), Chemistry ans Industry, 1955, № 21, 588 (англ.)

Предложена конструкция приспособления для получения плотных пятен на полосах для бумажной хроматографии. Прибор позволяет заправлять одновременно 6 полос шириной по 3 *см*. С помощью простого пружинного устройства полосы фиксируются на основании и предохраняются от появления складок. Капли р-ра высушиваются немедленно после нанесения струей теплового воздуха, направляемой над полосой и отражаемой обратно изогнутым экраном. Л. Ж.

32934. Счетчик с газовым наполнением для анализа бумажных хроматограмм и ионограмм. Демо-рест, Баскин (Gas flow counter for scanning paper chromatograms and paper ionograms. Demorest H. L., Baskin Richard), Analyt. Chem., 1954, **26**, № 9, 1531—1532 (англ.)

Применен чувствительный детектор для анализа бумажных хроматограмм и ионограмм, содержащих соединения, меченые радиоактивным изотопом C^{14}. Прибор состоит из собственно счетчика и камеры, в которой помещается хроматограмма. Обе камеры сообщаются между собой через щель 38×6 *мм*. Щель закрыта двумя сетками. Мелкая сетка предназначена для электростатич. экранирования хроматограммы, а крупная — для выравнивания электрич. поля в щели. Бумажная полоска, содержащая радиоактивное в-во, укрепляется на держателе, соединенном с механизмом продольной подачи. Через прибор пропускается с постоянной скоростью под небольшим давлением газ — смесь бутана с He. Рабочее напряжение счетчика 1350 *в*. Импульсы счетчика усиливаются и передаются на пересчетное устройство, связанное с самописцем, записывающим скорость счета. Скорость передвижения хроматограммы и ионограммы 48 *мм/мин*. Н. М.

32935. О подслаивающей кювете для определения низких молекулярных весов в скоростной ультрацентрифуге. Мейерхофф (Über eine Unterschichtungszelle zur Bestimmung niedriger Molekulargewichte in der Geschwindigkeitsultrazentrifuge. Meyerhoff G.), Makromolek. Chem., 1955, **15**, № 1, 68—73 (нем.; рез. англ.)

Предлагается новый вариант кюветы, в которой под действием центробежного поля более плотный р-р подслаивается под р-ритель. Два цилиндрич. резервуара заполняются чистым р-рителем (секториальная полость) (СП) и р-ром. Общие кол-ва чистого р-рителя и р-ра одинаковы и рассчитаны на полное занятие СП после начала опыта. При запуске ультрацентрифуги под действием центробежной силы р-р по спец. желобкам начинает перетекать в СП, подслаиваясь под чистый р-ритель, и образует резкую границу. Приведены чертежи кюветы. В такой кювете можно работать как с водн., так и с органич. р-рами. Приводятся фотографии, иллюстрирующие ход подслаивания на различных стадиях, а также ход седиментации в толуоле образца полистирола с $M \approx 2000$. Константа седиментации s оказалась для него 0,66 ед. Сведберга. Для другого образца с $M = 1200$ $s = 0{,}44$. С. Ф.

32936. Стилометр СТ-7. Берман Е. Л., Изв. АН СССР, сер. физ., 1955, **19**, № 1, 38—40

Краткое описание и характеристики. Ю. Б.

32937. Спектрофотофлуорометрический анализ в видимой и ультрафиолетовой области. Боуман, Колфилд, Юденфренд (Spectrophotofluorometric assay in the visible and ultraviolet. Bowman Robert L., Caulfield Patricia A., Udenfriend Sidney), Science, 1955, **122**, № 3157, 32—33 (англ.)

Приводится схема «спектрофотофлуорометра» для исследования флуоресценции (Ф) органич. соединений. Прибор состоит из монохроматора с Xe-дугой, спектрографа с присоединенной к нему кюветой с облучаемым в-вом и фотоумножителя. Запись возбуждающего Ф света и полосы Ф может производиться или на катодном осциллографе или пером на бумажной ленте. Приведены значения максимумов возбуждающего света (I) и Ф (II) для ряда индолов (I 275 и II 360 *mμ*) и 5-гидроксииндолов (I 295 и II 330 *mμ*) при pH от 2 до 11 и ряда к-т, аминофенолов и т. п. Кол-во в-ва, необходимого для анализа, около 1 *мл* при площади кварцевой кюветы 1 *см*². Чувствительность метода 0,1—0,4 *μг/мл*. Этим методом найдено, что 5-гидрокситриптамин содержится в человеческой крови от 0,1 до 0,2 *μг/мл*. Е. П.

32938. Термическое устройство для получения спектрально чистого угля. Бардоц, Воршац (Egy thermikus széntisztitòberendezés szinképtiszta szenek elöállitásához. Bardócz Árpád, Vorsatz Brunó), Magyar tud. akad. Közp. fiz kutatò intéz. közl., 1953, **1**, № 3-4, 109—130 (венг.)

32939. Автоматический прибор для ведения непрерывного анализа по количеству протекшего тока. Такахаси, Ямамото, Ямасита (連續電量分析装置の研究.第1報.高橋 昭.山本啓太.山下熙), 計測, Кэйсоку, J. Soc. Instrum. Technol., Japan, 1955, 5, № 4, 190—193 (япон.; рез. англ.)

Описан прибор, с помощью которого осуществляется непрерывный анализ одного из компонентов в р-ре смеси в-в. Р-р и электролит непрерывно подаются в электролизер с постоянной скоростью и смешиваются в нем. Электролит подвергается электролизу, причем в-во, выделяющееся в результате электродной р-ции, стехиометрически реагирует с определяемым в-вом. Система электродов и спец. электронная схема автоматически регулируют кол-во разложенного электролита так, чтобы хим. р-ция все время протекала в стехио-

метрич. соотношении только нацело, при этом конц-ия определяемой компоненты будет пропорциональна кол-ву тока, протекшего при электролизе. Н. М.

32940. Прибор для определения малых концентраций кислорода в газах. Шарвин Ю. В., Андрианов В. П., Шарова Е. А., Завод. лаборатория, 1955, 21, № 7, 853—855

Описан прибор для определения малых конц-ий (до $1 \cdot 10^{-9}$ доли по объему) O_2 в H_2 или He, состоящий из адсорбционного обогатителя (АО) и колориметрич. анализатора (К) с чувствительностью до 10^{-6} доли O_2. Проба газа объемом 1000 *л* пропускается через АО, где в адсорбере, заполненном силикагелем (15 *г*) и охлаждаемом жидким азотом, адсорбируется весь O_2 и $\sim 0,5$ *л* H_2. Десорбированные при нагревании А газы, разб. свежим H_2 до увеличения первоначальной конц-ии O_2 в 1000 раз, направляются в К. Содержание O_2 определяется по посинению медноаммиачного р-ра при барботировании через него газов из АО. Интенсивность окраски р-ра, наливаемого через спец. стеклянный вентиль с магнитным управлением в оптич. кювету объемом 2 *см*³, определяется при помощи фотоэлемента, снабженного светофильтрами. Точность измерений $\sim 25\%$. Продолжительность анализа $\sim 1,5$ часа. Описана методика градуировки прибора. Ю. Т.

32941. Автоматический фотоэлектрический ультрафиолетовый анализатор для непрерывного химического анализа процессов в потоке. Глассер (Automatic photoelectric ultraviolet analyzer for continuous chemical analysis of process streams. Glasser L. G.), J. Opt. Soc. America, 1955, 45, № 7, 556—563 (англ.)

Автоматический спектрофотометр с фотоэлектрич. регистрацией спектра использован для анализа жидкостей и газов, поглощающих в УФ-области и находящихся в смеси с непоглощающими в-вами. Приведена схема двухлучевой установки и дано описание кювет толщиной 0,025—190 *мм*, через которые пропускались газ или жидкость при т-рах от —40 до +120° и давл. до 40 *атм*. В кюветах толщиной 0,1 *мм* можно было исследовать жидкости с вязкостью 80 *пуаз*. Прибор позволял определять присутствие многих органич. и неорганич. соединений при объемных конц-иях 10—0,000001%. Вода в различных р-рителях анализировалась в близкой ИК-области спектра. Точность анализа ±4% Е. П.

32942. Упрощенный полевой солемер. Ходакоч А. Л., Лезгинцева Т. Н., Серый А. М., Тр. Н.-и. физ.-матем. ин-та Ростовск. н/Д ун-та, 1955, 27, № 6, 141—142

Для ориентировочного (с точностью 10—15%) определения засоленности почвы предложен прибор, в котором измеряется омич. сопротивление водяной вытяжки (ВВ) из исследуемой почвы. ВВ заливается в стеклянный стакан с двумя впаянными в него Pt-электродами, который включается в плечо измерительного моста Уинстона (МУ) с реохордом. Питание МУ током 1000 *гц* производится от батареи через зуммер. Контроль баланса МУ осуществляется с помощью телефона, включенного через повышающий трансформатор. Прибор смонтирован в деревянном ящике размером 250×245×170 *мм*, весом 5,3 *кг*. Ю. Т.

32943. Прибор для количественного поглощения газов. Ормонт Б. Ф., Смирнова В. И. (定量分析用的氣體吸收器 Б. Ф. Ормонт, В. И. Смирнова), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 9, 445 (кит.)

См. РЖХим, 1955, 52302.

32944. Новое применение радиочастотного масс-спектрометра в химии и вакуумной технике. Варади, Себестьен (RF tömegspektrométer néhány új vákuumtechnikai és kémiai alkalmazása. Váradi F. Péter, Sebestyén László), Magyar kém. folyóirat, 1954, 60, № 5, 152 (венг.)

Авторы разработали метод использования радиочастотного масс спектрометра типа Беннета (Bennet W. H., J. Appl. Phys. 1950, 21, 143; Redhead P. A., Canad. J. Phys., 1952, 30, 1) для обнаружения течи газа в вакуумных устройствах, измерения пар. давления компонент газовой смеси, содержания газов металлов и геттер-материалов. Т. Ш.

32945. Усовершенствованный стеклянный клапан. Керслис, Асмейнс (Improved glass valve. Kirslis S. S., Asmanes C.), Rev. Scient. Instrum., 1955, 26, № 6, 615—616 (англ.)

Клапан представляет собой оттянутый кончик стеклянной трубки, к которому можно прижать чашечку, заполненную AgCl. Это устройство помещено в стеклянную оболочку, внутрь которой впаян стеклянный сильфон. Открывание и закрывание клапана производится с помощью простого механич. устройства, позволяющего перемещать вершину сильфона, к которой прикреплена чашечка с AgCl. Натекание через клапан $\leqslant 0,01$ *мкл* в мин. При разности давл. 1 *атм* натекание не изменилось после 2-летней эксплуатации при т-ре $\approx 200°$ в парах окиси азота. Ю. Т.

32946. Цельностеклянный прибор для плавления. Хан (All-glass high-vacuum melting unit. Hahn Henry), Rev. Scient. Instrum., 1955, 26, № 6, 621 (англ.)

Прибор для получения обезгаженных сплавов состоит из камеры плавления (КП), представляющей собой сосуд из пирекса с кварцевой пробиркой, соединенной с вакуумной системой; крышка прибора уплотняется ртутно-вакуумным затвором, обеспечивающим легкий доступ к КП. Внутренняя плоскость крышки образует сосуд Дьюара, оканчивающийся Cu-стаканчиком, заполняемым жидким азотом. Такая конструкция ловушки исключает загрязнение образца в КП парами Hg. Нагрев расплавляемого металла (обьем 15 *см*³) осуществляется током высокой частоты. Плавление производится при вакууме до 10^{-7} *мм* рт. ст. Ю. Т.

32947. Простой метод предотвращения перегрева мотора лабораторной электромешалки. Чэн Жун-ши, Цинь Вэнь (避免電動攪拌器馬達溫度升高的簡便方法. 程鎔時,秦汶), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 9, 568 (кит.)

32948. Полумикроприборы для органической препаративной работы. Сток, Филл (Semi-micro apparatus for organic preparative work. Stock J. T., Fill M. A.), Chem. Age, 1954, 71, № 1842, 933—935 (англ.)

Описаны преимущества полумикроприборов со стандартными размерами основных частей. Такие приборы допускают многократное использование пробок и широкую взаимозаменяемость: приборы быстро собираются и легко изменяются для выполнения другой операции. Усовершенствован полумикроприбор для перегонки с паром. Он может использоваться для работы с корродирующими смесями. Г. А.

32949. Прибор для работы с гигроскопичными и гидролизующимися веществами. Новоселова А. В., Пашинкин А. С., Семененко К. Н., Ярембаш Е. И., Завод. лаборатория, 1955, 21, № 7, 857—858

Прибор представляет собой стальной цилиндр с двумя отверстиями для резиновых перчаток и тамбуром, через который исследуемые в-ва вносятся в камеру диам. 400 *мм*, высотой 310 *мм*. Тамбур и камера снабжены прозрачными крышками. Предусмотрена возможность создания в камере разрежения до 10 *мм* рт. ст., заполнения ее желаемым газом и помещения в нее электронагревателя. Ю. Т.

32950. Новое усовершенствование промывалок. Надь (Eine neue Abänderung der Spritzflasche. Sz.-Nagy Zoltan), Chem. Technik, 1955, **7**, № 11, 680 (нем.)

Предлагается одну из трубок промывалки присоединять к воздуходувке, для чего эта трубка разрезается и соединяется резиновой трубкой с металич. зажимом. А. Л.

32951. Лабораторная шаровая мельница. Шульман М. С., Тр. н.-и. физ.-матем. ин-та Ростовск. н/Д ун-та, 1955, **27**, № 6, 147—148

В описанной конструкции загруженные фарфоровые барабаны (Б) укладываются на два стальных валика (В), один из которых через фрикционную передачу с изменяемым передаточным отношением приводится во вращение от мотора мощностью 0,25 *квт*. Второй В свободно вращается в подшипниках. Расстояние между В может изменяться, что позволяет применять Б различного диаметра. Ю. Т.

32952 К. Измерение температур. Изд. 2-е. Хенниг (Temperaturmessung. Henning F. 2. verb Aufl. Leipzig, Barth, 1955, 304 S., 19.— DM) (нем.)

32953 К. Адсорбционные приборы для исследования газов и паров. Башш (Szakaszos és folytonos üzemű adszorpcios berendezesek gázok és gözök elválasztására. Bass Emil. Budapest, 1954, 126 l., 23 Ft) (венг.)

32954 К. Нагревательные приборы в лабораторной практике. Веселовский, Шманенков, Носачев (Urządzenia grzéjne w praktyce laboratoryjnej. Weiesiołowski W. S., Szmanienkow I. W., Nosacziew E. W. Tlum. z. rosyisk. Warszawa, Panstw. Wydawn. Techn., 1954, 199. str., ill., 16 zł.) (польск.)

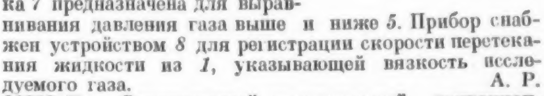
32955 К. Вакуумная техника (техника связи). Часть 1. Материалы для вакуумной техники (Vàkuumtechnika, különös tekintettel a híradástechnikára. 1. r. Vákuumtechnikai anyagok 342 1., 10 mell. Bp., Nehézip. Kiadó, 1953, 58.— Ft. (венг.)

32956 Д. Нейтронный кристаллический спектрометр с изогнутым монокристаллом кварца и проведенные на нем исследования зависимости полных эффективных сечений плутония, U^{238}, U^{235} от энергии нейтронов и спектра нейтронов, выходящих из котла. Абов Ю. Г. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., АН СССР, М., 1955

32957 Д. Интерферометрический метод для исследования структуры спектров. Нерман (Eine interferometrische Methode zur Untersuchung spektroskopischer Strukturen. Herrmann Ruprecht. Diss. Math.-naturwiss. F., Bonn, 1953 (нем.)

32958 П. Прибор для измерения вязкости газа. Уэстморленд (Gas viscosity responsive apparatus. Westmoreland Julius C.). Пат. США 2674118, 6.04.54

Прибор представляет собой закрытую систему (см. рис.), включающую верхний и нижний резервуары *1* и *2*, капиллярную трубку *3* для газа, камеру *4* с поплавком *5*. Перед измерением жидкость заполняет *1*, а газ — *2*. После открытия крана *6* жидкость самотеком переходит из *1* в *2*, вытесняя оттуда газ через *3* в *1*. Расход газа через капилляр зависит от вязкости газа и определяет скорость перетекания жидкости, которая регулируется поплавком *5*. Трубка *7* предназначена для выравнивания давления газа выше и ниже *5*. Прибор снабжен устройством *8* для регистрации скорости перетекания жидкости из *1*, указывающей вязкость исследуемого газа. А. Р.



32959 П. Самопишущий электрический титрационный прибор. Муся (自記電氣滴定裝置·武者宗一郎), 島津製作所, Япон. пат. 900, 3.03.53

Прибор вычерчивает график зависимости изменения электрич. свойств титруемого р-ра от кол-ва введенного титра. И. Л.

См. также: Растворимость 31959. Опред. активностей в бинарной смеси 32091. Хроматография 34327. ВЧ-анализатор 32735. Спектрофотометрия 32736. Кальциметр 32780. Опред. CO_2 в силикатных породах 32781. Др. вопр. 34366, 34436, 34786, 34846.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

32960. Химия и химическая промышленность в народной Польше. Сергиенко С. Р., Природа, 1954, № 12, 71—74

Обзор. Исследовательская работа в хим. пром-сти Польской Народной Республики. И. Р.

32961. Научные исследования и химическая промышленность. Прасад, Анджанеюлу (Scientific research and the chemical industries Prasad Mata, Anjaneyulu J. V. S. R.), Chem. Age India, 1955, 6, № 1, 19—25 (англ.)

Организация н.-и. работ в Индии, обзор внедренных и законченных работ по хим. пром-сти. Г. Р.

32962. Генеральный отчет Комиссии по химии.— (Rapport général de la commission de la chimie.—), Chimie et industrie, 1954, **71**, № 6, 1203—1227 (франц.)

Рассматриваются вопросы планирования произ-ва хим. продукции во Франции в зависимости от возможности сбыта, капиталовложения в хим. пром-сть, научные исследования и подготовка кадров. Ю. М.

32963. Химическая промышленность в Египте. Грин (Chemical industry in Egypt. Green Frank O.), Chem. and Engng News, 1953, **31**, № 32, 3260—3265 (англ.)

Краткий историч. обзор. Отмечено недостаточное развитие хим. пром-сти в Египте в настоящее время и намечены перспективы ее развития на ближайшие 20—30 лет. А. С.

32964. Химическая промышленность. Харрингтон (Chemical industry. Harrington George A.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 3, 469—472 (англ.)

Краткий обзор. Приведены данные о хим. пром-сти Северо-Восточных штатов США в сравнении с данными по другим отраслям пром-сти и по хим. пром-сти США в целом. Библ. 8 назв. Г. Р.

32965. Химическая промышленность в Португалии. Мерсьер-Маркиш (L'industrie chimique au Portugal. Mercier Marques José Maria), Mém. Soc. ingrs civils France, 1955, **108**, № 5, 405—409 (франц.)

32966. Химические и технические исследования в Австралии. (Chemical and engineering research in Australia.—), Chem. and Process Engng, 1954, **35**, № 2, 51—55 (англ.)

Исследовательские и полузаводские работы по получению и применению радиоизотопов, переработке руд, использованию низкосортного угля (бурого) и получению газа для синтеза, произ-ву цемента и керамики, физике, органич. химии и металлургии в 1951—1952 гг. Г. Р.

32967 К. Общая химическая технология. Вольфкович С. И., Егоров А. П., Эпштейн Д. А. Т. 3. Синтез основных неорганических соединений. Эпштейн Д. А. Перев. с русс. (Všeobecná chemická technologie. Volfkovič S. I., Jegorov A. P., Epštejn D. A. Sv. 3. Zakladni anorganicke synthesy. Epštejn D. A. Z ruš. Praha. SNTL, 1955, 198, [1], il., 14.50 Kčs.) (чеш.)

32968 К. Химия и химическая технология. Т. 2. Сборник. Изд. 2-е. Андрлик, Петру (Přehled chemie a chemické technologie. 2. díl. Sbornìk. Andrlík Karel, Petrů František. 2 vyd. Praha, Práce, 1955, 628, [2] str., il., 43,70 Kčs) (чеш.)

32969 К. Теоретические основы неорганической технологии. Т. 2. Регнер (Theoretické zàklady anorganické technologie. 2. díl. Regner Albert. Praha, SNTL, 1955, 304 str., il., 13, 20 Kčs) (чеш.)

СЕРНАЯ КИСЛОТА, СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

32970. О технических и организационных проблемах промышленности неорганической химии. I. Сернокислотная промышленность. Сорин (Despre unele probleme tehnice şi organizatorice ale sectorului de chimie anorganică. I. Industria acidului sulfuric. Sorin T.), Rev. chim., 1955, **6**, № 9, 453—457 (рум.)

Приведены основные задачи, стоящие перед сернокислотной пром-стью Румынии.

32971. Обзор развития сернокислотной промышленности. Клема (Ein Überblick über die Entwicklung der Schwefelsäureindustrie. Klema Friedrich), Mitt. Chem. Forschungsinst. Wirtsch. Österr, 1955, **9**, № 5, 117—127 (нем.)

Рассматриваются сырье, башенные системы (Кашкарова-Гуарески производительностью 40 *кг/м³* H_2SO_4 в сутки с одновременным получением HNO_3; Сальзас-Серра 80—100 *кг/м³*), печи для обжига во взвешенном состоянии (Никольс-Фримана) и в псевдоожиженном состоянии с котлом-утилизатором (Фирма B. A. S. F.), контактный способ, регенерация отработанной H_2SO_4, произ-во H_2SO_4 из ангидрита. Г. Р.

32972. Обжиг в псевдоожиженном состоянии. Якоби, Беккер (A fluidizáló pörkölés fejlődestörténete. Jakóby Lászlo, Becker Ervin), Kohász. lapok, 1954, **9**, № 8, 370—374 (венг.)

Дан краткий историч. обзор развития обжига сернистых руд в псевдоожиженном слое (ПС) в США, Канаде и Германии. Описана работающая в венгерском Н.-и. ин-те металлургии модельная установка по изучению процесса образования и поведения ПС применительно к обжигу цинковых сернистых руд. Установлено, что при обжиге следует употреблять шихту в виде шлама с содержанием $\geqslant 80\%$ твердых в-в. Описана современная промышленная установка в США для обжига в ПС цинковых флотационных концентратов, загружаемых в виде мокрой шихты. Н. К.

32973 П. Способ получения элементарной серы из сырья при помощи дистилляции. Таут (Verfahren zur Gewinnung von Elementarschwefel aus elementarschwefelhaltigen material durch Destillation. Taut Willi) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 930810, 25.07.55

Элементарную S получают дистилляцией материала (напр. руды) в соответствии с пат. ФРГ (РЖХим, 1955, 19175), причем в качестве инертного теплоносителя используется кусковая пустая порода, оставшаяся после удаления элементарной S. Выходящую из реактора пустую породу отсеивают от мелких зерен и часть её переводят в нагреватель. Р. Ф.

АЗОТНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

32974. Кинетика образования азотной кислоты в механических абсорберах с большим числом оборотов. Ганз С. Н., Каптурова С. И., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 6, 585—596

Проведены опыты по поглощению окислов N (конц-ия 0,6—11%) водн. р-рами HNO_3 (конц-ия 0—40%) при 15—65°. Установлено, что процесс кислотообразования интенсифицируется главным образом ввиду ускорения окисления NO и NO_2, которое протекает преимущественно в жидкой фазе. Интенсификация процесса абсорбции окислов N объясняется одновременным протеканием пленочной, капельной и барботажной абсорбции. Приведенный гидродинамич. режим в абсорбере способствует разрушению газовой, жидкостной и туманообразной пленок и тесному контакту газа с жидкостью. Определены зависимости степени переработки окислов N в HNO_3 и коэфф. K_g скорости абсорбции окислов N от ряда факторов. K_g быстро возрастает при увеличении окружной скорости дисков; при скорости 6—7 *м/сек* образуется значительное кол-во пены, а при 10—15 *м/сек* высота слоя пены и ее уд. вес почти не изменяются и степень переработки окислов N повышается медленно. С увеличением скорости возрастает величина обновляемой поверхности соприкосновения газа с жидкостью на самих дисках: с точки зрения капельной абсорбции скорость не должна превышать 15—20 *м/сек*. K_g и производительность единицы объема абсорбера возрастают при повышении объемной скорости до 1900—2000 *м³/м³ час*, а затем понижаются. K_g снижается при повышении т-ры, особенно при т-рах $>40°$; снижается при повышении конц-ии HNO_3; возрастает при повышении конц-ии окислов N. Отвод тепла при интенсификации процесса в абсорберах может быть осуществлен так же, как в башнях. Г. Р.

32975. Развитие производства закиси азота в Чехословакии. Шимек (Vývoj výroby rajského plynu v Československu. Šimek B. G.), Chem. průmysl. 1955, **5**, № 11, 456—460 (чеш.)

Краткий обзор способов получения N_2O, произ-ва и очистки N_2O в Чехословакии до второй мировой войны. Библ. 4 назв. И. Л.

32976. Новейшие достижения химии гидразина. Циммер (Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Hydrazinchemie. Zimmer Hans), Chemiker-Ztg., 1955, **79**, № 17, 599—605 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Рассматриваются свойства N_2H_4 (I), способы его произ-ва и концентрирования водн. р-ров, применение способа Рашига для синтеза органич. производных I, аналитич. определение I, применение I и его производных. Библ. 49 назв. Г. Р.

32977. Получение и применение гидразина в промышленности. Эмблем (The preparation and industrial utilization of hydrazine. Emblem H. G.), Chem. Age, 1955, **73**, № 1900, 1265—1266, 1268 (англ)
Обзор. Библ. 34 назв. Г. Р.

32978 К. Технология азотных соединений азота. Том I. Синтетический аммиак. (Technologia zwiazków azotowych. T. I: Amoniak syntetyczny. Warszawa, Panstw. Wydawn. Techn., 1955, 663 str., tabl., tab., rys., 62 zl) (польск.)

32979 Д. Об алкансульфонных кислотах и их применении для абсорбции окислов азота. Илингер (Über Alkansulfonsäuren und ihre Verwendung für die Absorption von Stickoxyden. Uehlinger Hans. Diss. techn. Wiss. ETH Zürich, 1955, Schweiz. Buch., 1955, **B55**, № 5, 228 (нем.)

32980 П. Метод работы печи для фиксации азота. Пек, Томпсон (Method of operating a nitrogen fixation furnace. Peck Albert C., Thompson Wendell S.) [Food Machinery and Chemical Corp.]. Пат. США 2695216, 23.11.54
Смесь N_2 и O_2, подогретую до т-ры выше т-ры самовоспламенения применяемого топлива, подают в зону сжигания, куда инжектируют газообразное топливо со скоростью, равной (или большей) скорости звука в топливе при нормальной т-ре и давлении, для того, чтобы произвести засос такого большого избытка смеси газов, который в нормальных условиях препятствовал бы сжиганию топлива. Продукты сжигания быстро охлаждают для стабилизации окислов N. Г. Р.

32981 П. Использование химических реакций, при которых выделяются окислы азота. Критчли (Chemical reactions involving the evolution of fumes of oxides of nitrogen. Critchley Thomas) [Johnson and Sons' Smelting Works Ltd]. Канад. пат. 506136, 28.09.54
Окислы N поступают непрерывно в верхнюю часть башни с насадкой из зернистого или гранулированного материала, имеющей большую поверхность. Туда же подается O_2 (в эквивалентном кол-ве или с небольшим избытком) для превращения окислов N в HNO_3 и поддержания давления в башне, а также водн. р-р к-ты (напр. HNO_3) в кол-ве, необходимом для поглощения окислов N. Р-р можно распылять с помощью O_2. Башня имеет рубашку для обогрева, люки для загрузки и выгрузки насадки и сборник для р-ра к-ты. Г. Р.

32982 П. Гидразин. Арнольд, Джеймисон (Hydrazine. Arnold Orlan M., Jamison Robert M.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2715564, 16.08.55
Для стабилизации гидразина (Г) (и его водн. р-ров) и предупреждения его разложения (в том числе от разложения, ускоряемого присутствующей в р-ре Cu) в него (или в его р-р) добавляют тетраметилтиурам-моносульфид, тетраметилтиурамдисульфид, 2,2-дибензотиазилсульфид или смеси их. Кол-во ингибитора обычно <0,01 М. В. Ш.

МИНЕРАЛЬНЫЕ СОЛИ. ОКИСЛЫ. КИСЛОТЫ. ОСНОВАНИЯ.

32983. Очистка продажного калия. Хорсли (The purification of commercial potassium. Horsley G. W.), Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1954, № 1371, 1—15 (англ.)
Калий, применяемый в жидком виде для охлаждения атомных реакторов, должен содержать миним. кол-во примесей, так как при наличии их коррозия аппаратуры протекает очень интенсивно. Торговый продукт содержит (в среднем ч. на млн.): H 200—1000, O 800, Cu 10, Mg 0,1, Fe 50, Ni 100, Ca, Sr, Ag, Pb по 10—100. Очистка K производится окислением металлич. примесей при помощи K_2O при 63,7° по р-ции: $xK_2O + M \rightarrow MO_x + 2xK$; содержание Na после этого $\leqslant$25 ч. на млн. Затем расплав фильтруют при той же т-ре, в результате чего удаляются нерастворимые примеси, окислы и соли щел. и щел.-зем. металлов; далее продукт подвергают вакуумной дистилляции при 200—350°, при этом удаляются H_2, O_2, соли, щел.-зем. и тяжелые металлы, а также значительно снижается содержание Na. Полное удаление Na (до содержания <1 ч. на млн.) производят или путем фракционирования, или повторной дистилляцией в присутствии K_2O. Приведены характеристики отдельных стадий процесса и данные для их расчета (растворимость K_2O и Na_2O в K, упругость паров, давление диссоциации K_2O в чистом виде и в присутствии K и др.). Ю. П.

32984. Извлечение металлов и металлоидов из морской воды и воздуха. Годен (Provision of metallic and non-metallic elements from sea and air. Gaudin A. M.), Mining J., 1954, **242**, № 6184, 239 (англ.)
Дается краткий обзор возможностей использования морск. воды для получ. солей K, Mg, Na, а также Br_2. И. А.

32985. Уточненный метод контроля рабочего раствора сернокислого алюминия. Шестакова Н., Морозова Л., Новости нефт. техники. Нефтепереработка, 1955, № 3, 34—36
Описывается улучшение метода А. Б. Драновского (Завод. лаборатория, 1948, № 1) для электрометрич. определения свободной и связанной H_2SO_4 в р-ре $Al_2(SO_4)_3$, применяемом для произ-ва алюмосиликатного катализатора. Испытуемый р-р титруется с применением хингидронных электродов до получения pH, равного предварительно определенному pH р-ра сравнения при применении pH-метра ЛП-5. В сосуд для определения pH наливаются 25 *мл* испытуемого р-ра, разб. в 25 раз, и титруются при тщательном перемешивании. Переход через эквивалентную точку отмечается заметным отклонением стрелки гальванометра. Ошибка титрования 0,6%. Может быть употреблен также pH-метр ПЭП-pH-2А. Н. А.

32986. Механизация трудоемких процессов в производстве сернокислого глинозема. Иванов К. В., Хим. пром-сть, 1955, № 1, 48—50
Механизация процесса извлечения сернокислого Al из кристаллизаторов стала возможной при улучшенной технологич. схеме с нейтр-цией избытка H_2SO_4 (в р-ре $Al_2(SO_4)_3$) нефелином. Разработана машина для автоматич. разгрузки кристаллизаторов, которая имеет ножи для разрезания монолитного кристаллич. материала на куски весом до 8 *кг*. Производительность машины 130 *т* за смену. Расход электроэнергии 0,25 *квт-ч* на 1 *т* продукции. З. М.

32987. Двуокись титана из бокситовых шламов. Дамодаран, Гупта (Titanium dioxide from bauxite sludge. Damodaran V., Gupta J.), Scient. and Industr. Res., 1955 (B—C) **14**, № 6, B 292—297 (англ.)
TiO_2 получают из бокситовых шламов сернокислотным методом. Ввиду сравнительно большого кол-ва Al (35,1% Al_2O_3 на 29,5% TiO_2) в шламе процесс, применяемый для ильменита, изменен. Введена предварительная обработка шлама смесью HCl (к-та) с NaCl для удаления Fe и Al (удаляют 2/3 от общего кол-ва Fe и 1/3 Al). Потери Ti при этом незначительны. Основная же масса Al_2O_3 (до 75%) выделяется в виде алюмокалиевых квасцов, которые являются ценным продуктом. Для этого конц. сернокислотный р-р обрабатывается стехиометрич. кол-вом K_2SO_4 при 90°,

а затем квасцы кристаллизуются при 15°. Сернокислотный р-р, поступающий на гидролиз, для выделения TiO_2 должен иметь кислотный фактор (отношение свободной H_2SO_4 к к-те, связанной в виде $TiOSO_4$) 55—60%. Эта величина регулируется добавкой к р-ру соответствующих кол-в известкового молока. Из полученного осадка после последующей обработки получают TiO_2 полностью отвечающую технич. требованиям. Е. Р.

32988. Образование летучих соединений селена в газах пламени. Бастиус (Bildung flüchtiger Selenverbindungen in Flammengasen. Bastius Helmut), Bergakademie, 1955, **7,** № 10, 482—483 (нем.)

При сгорании Se или прокаливании анодного шлама образуются аэрозоли (состоящие из SeO_2 и элементарного Se) и газообразные соединения Se (селен-меркаптаны, алифатич. диселениды, COSe и H_2Se) с характерным запахом. Исследованиями установлено, что продукты сгорания (и те и другие) невозможно выделить адсорбцией на активированном угле и абсорбцией в H_2O, 2 н. NaOH, 30%-ном р-ре H_2O_2 или сернокислом р-ре 1 н. $KMnO_4$. Аэрозоли полностью выделяются при пропускании смеси через фильтр с мелкими сетками или коагуляцией с помощью ультразвука с последующей промывкой водой. При пропускании слабых электрич. разрядов вместе с аэрозолями полностью выделяются и газообразные Se-соединения. И. Л.

32989. Коллоидный двусернистый молибден, применяемый как смазочный материал. Кей (Le bisulfure de molybdène colloïdal. Kay F. Gordon), Mécanic, 1955, № 4 (франц.)

Коллоидный MoS_2 (**I**), как и колл. графит, может служить хорошим смазывающим материалом. Дан обзор применения **I**, диспергированного в жидких летучих средах и в минер. маслах, в качестве смазочного материала. Ю. М.

32990 П. Способ получения окиси натрия. Халс, Нанц (Process for generating sodium monoxide. Hulse Robert E., Nantz David S.) [National Distillers Products Corp.]. Пат. США 2685500, 3.08.54

Частицы Na_2O_2 получают последовательным образованием поверхностного слоя Na_2O и окислением этого слоя O_2 до Na_2O_2. Затем металлич. Na смешивают с большим по весу кол-вом полученного Na_2O_2 при т-ре выше т-ры плавления Na и ниже т-ры р-ции его с Na_2O_2 в атмосфере, не содержащей O_2 и инертной по отношению к Na и Na_2O_2. При этом на частицах Na_2O_2 образуется пленка металлич. Na, после чего (при этих же условиях) повышают т-ру до т-ры, при которой происходит р-ция между Na и Na_2O_2 с образованием слоя Na_2O поверх частиц Na_2O_2. А. С.

32991 П. Способ производства жавелевой и лабарраковой воды и продуктов на основе хлора и гипохлорита (Procédé de fabrication d'eau de Javel ou eau, de Labarraque ou de produits à base de chlore et d'hypochlorites) [Appareils et Evaporateurs Kestner]. Франц. пат. 1044218, 16.11.53 [Chimie et industrie, 1954, **71,** № 3, 524 (франц.)]

Тепло, выделяющееся в результате р-ции Cl_2 со щелочью, удаляется охлаждением (за счет испарения) под вакуумом реагирующей жидкости, которая затем частично возвращается в круговой процесс. З. М.

32992 П. Способ получения соли из морской воды (Verfahren zur Salzgewinnung aus Meerwasser) [Biomaris G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 931168, 1.08.55

Для получения биологически полноценной соли, содержащей минер. в-ва морской воды, включая микроэлементы, морскую воду испаряют в бассейнах при действии солнечной энергии и ветра; после удаления кристаллов NaCl маточный р-р испаряют досуха в особых бассейнах и полученный твердый остаток смешивают с кристаллами NaCl. Для уменьшения гигроскопичности продукта к маточному р-ру (или при смешении твердого остатка с NaCl) добавляют фосфат (напр., Na_3PO_4) или карбонат Na. Г. Р.

32993 П. Получение соляных рассолов. Данн, Даймонд (Production of salt brine. Dunn Joseph A., Diamond Horace W.) [Diamond Crystal Salt Co.]. Канад. пат. 498406, 15.12.53

Чистые насыщ. соляные рассолы получают пропусканием воды (перколяцией) через слой очищ. выпарной соли, спрессованной в твердые и плотные частицы с уд. в.$\geqslant$ 1,5 такого размера, чтобы они не проходили через сито в 14 меш. Такие частицы при растворении в перколяционной воде механически не измельчаются. М. Г.

32994 П. Усовершенствование дегидратации гидросульфитов щелочных металлов (Perfectionnements à la déshydration des hydrosulfites alcalins) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain Chauny et Cirey]. Франц. пат. 1065095, 20.05.54. [Chimie et industrie, 1954, **72,** № 4, 704 (франц.)]

Гидросульфит обрабатывают при нагревании насыщ. парами органич. р-рителя, т. кип. которого немного выше т-ры дегидратации гидросульфита. В качестве р-рителя применяют CH_3OH, C_2H_5OH, CCl_4 или C_6H_6. Ю. М.

32995 П. Метод получения чистых солей магния. Рейснер, Суида (Verfahren zur Herstellung reiner Magnesiumsalze. Reissner Richard, Suida Hermann) [Steirische Magnesit-Industrie A.-G.]. Австр. пат. 177406, 25.01.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48,** № 6, 3649—3650 (англ.)]

Промышленные отходы или полупродукты, содержащие MgO, $Mg(OH)_2$, магнезит (**I**), доломит и т. п. минералы, превращают в $MgSO_4$ (**II**) при помощи NH_4HSO_4 (**III**) или **III** и отработанной H_2SO_4 (**IV**) в присутствии воды. Полученный **II** растворяют в CH_3OH или C_2H_5OH, который затем отгоняют, а чистый **II** (очищ. от солей Ca) используют для приготовления солей Mg общепринятыми методами, напр. 100 ч. **I** (обожженного при низкой т-ре) смешивают с 286 ч. $\sim$60%-ной **IV** и р-ром $\sim$100 ч. **III** в 150 ч. H_2O. Смесь нагревают до полного удаления NH_3, прибавляют 700 ч. 93—94%-ного C_2H_5OH и декантируют чистый р-р. Остаток после декантации экстрагируют 70%-ным C_2H_5OH, оба экстракта соединяют и отгоняют C_2H_5OH. Полученный р-р содержит $\sim$230 ч. **II**. М. Г.

32996 П. Способ получения магнезита, не содержащего SiO_2 или содержащего ее в незначительных количествах. Бинек, Шрот (Verfahren zur Gewinnung eines kieselsäurearmen oder -freien Magnesits. Bieneck Edmund, Schroth Erich) [Didier-Werke A.-G.] Пат. ФРГ 930738, 21.07.55

Измельченный сырой магнезит при обжиге в шахтных печах с выносными топками или во вращающихся печах (введением горячих обжиговых или отходящих газов) подвергается интенсивному воздействию высокой т-ры, при которой обжигаемые частицы мгновенно нагреваются до т-ры >575° и рассыпаются в мелкий порошок. Пыль SiO_2 уносится из печи горячими газами, а магнезит остается в шлаковой зоне. Е. Ш.

32997 П. Гидратация порошкообразного цианамида кальция. Аоно (Hydration of powdered calcium cyanamide. Aono Takeo) [Electro-Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 1714, 22.04.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48,** № 9, 5450 (англ.)]

Смешивают 100 ч. порошка $CaCN_2$ и 20 ч. насыщ. р-ра $Ca(NO_3)_2$, содержащего 9,5 ч. H_2O, выдерживают 1 день для окончания гидратации CaO и гранулируют

с прибавлением 30 ч. H_2O во вращающемся грануляторе. В. У.

32998 П. Способ получения цианамидов из цианамида кальция. Кесс, Дёлеман (Verfahren zur Herstellung von Cyanamidsalzen aus Kalkstickstoff. Kaess Franz, Doehlemann Ernst) [Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 903091, 1.02.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 31, 7056 (нем.)]

Процесс ведут при т-ре $<30°$ при одновременном введении CO_2 (порциями) в воду или маточный р-р таким образом, чтобы величина pH находилась между 7 и 8,5. Я. Ш.

32999 П. Производство диборана. Шехтер, Уолтерс (Production of diborane. Schechter William H., Walters Shelby L.) [Callery Chemical Co.]. Пат. США 2711946, 28.06.55

Продукт присоединения BF_3 к NH_3 ($BF_3 \cdot NH_3$) приводят во взаимодействие с $NaBH_4$ в среде жидкого NH_3 (I) с образованием р-ра $B_2H_6 \cdot 2NH_3$ (II) и твердого NaF, который затем отделяют от р-ра, после чего I испаряется из р-ра, а остающийся твердый II реагирует в замкнутой системе с BF_3, получаемым из его органич. комплекса. При этом выделяется B_2H_6. Н. А.

33000 П. Получение тонкодисперсного кремнезема из силиката натрия. Ока, Кобаяси (Finely powdered silica from sodium silicate. Oka Yujiro, Kobayashi Hajime) [Bureau of Industrial Technics]. Япон. пат. 3320, 9.06.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 10, 7204—7205 (англ.)]

1 *л* 15%-ного р-ра $Na_2O \cdot 3SiO_2$, содержащий 3 *г* Na-гексадецилсульфата, обрабатывается при 30° 10%-ным HCl, прибавляемой со скоростью 10 *мл/мин* до доведения pH р-ра до 8; осадок центрифугируется, промывается водой и сушится в течение 10 час. при 80°, в результате чего получается материал с размером зерна 0,03 μ, применяемый в качестве наполнителя для резины. С. И.

33001 П. Получение моноокиси титана термическим путем. Уэйнер, Стейнберг, Топинка (Thermal preparation of titanium monoxide. Wainer Eugene, Steinberg Marris A., Topinka Alfred A.) [Horizons Titanium Corp.]. Пат. США 2681847, 22.06.54

TiO получают из тщательно приготовленной смеси TiC, с одним из окислов ZnO, MgO или CaO путем нагревания ее в инертной атмосфере при т-ре $\geqslant 1300°$ с удалением образующихся CO и паров металла, окись которого была в смеси. М. Г.

33002 П. Способ и установка для приготовления гранулированной окиси циркония с малым объемным весом. Баллард, Маршалл (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von gekörntem Zirkonoxyd von geringem Raumgewicht. Marshall Douglas W., Ballard Archibald H.) [Deutsche Norton-G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 929367, 27.06.55

Способ, основанный на гашении расплава ZrO_2 в струе воды, отличается тем, что поток воды через насадку, создающую струю лоткообразной формы, направляется со скоростью $\geqslant 15$ *м/сек* (лучше 33 *м/сек*) в наклонное корыто, шарнирно связанное с поворачивающейся печью (для плавления ZrO_2); корыто установлено таким образом, что может поворачиваться и перемещаться при повороте печи. В. Ш.

33003 П. Приготовление хлорокиси фосфора. Дюпон (Preparation of phosphorus oxychloride. Dupont Paul) [Societe Anonyme des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey]. Пат. США, 2712494, 5.07.55

Измельченный древесный уголь пропитывают H_3PO_4 (до содержания $P_2O_5 \sim 50\%$), нагревают при 500° для дегидратации H_3PO_4 (с образованием HPO_3) и подвергают в течение нескольких секунд при 300—700° хлорированию в псевдоожиженном состоянии при помощи Cl_2 или другими хлорирующими агентами. Подобным же методом возможно получать $POBr_3$ и POF_3. Е. Р.

33004 П. Способ производства ортофосфорной кислоты. Джонс (Method of producing ortohphosphoric acid. Jones Otha C.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2670274, 23.02.54

Для непрерывного получения H_3PO_4 или H_3PO_3 подают галогенид (I) ($PO\Gamma_3$ или $P\Gamma_3$, где Г—Cl или Br) и воду в нижнюю половину вертикальной реакционной колонны, через которую циркулирует к-та концией $\geqslant 70\%$. Подачей пара в колонну регулируют т-ру ее в пределах от 75° до т-ры, при которой происходил бы гидролиз 70—98% поступающего I (с образованием к-ты и газовой смеси, содержащей непрореагировавший I и HCl). При этом не должно происходить разложения I на другие продукты. К-та циркулирует в колонне вследствие образования газовой смеси в наружной кольцевой части реактора. Часть полученной к-ты отводится сверху в таком кол-ве, чтобы объем циркулирующей к-ты оставался постоянным. Е. Б.

33005 П. Гексафторофосфорная кислота и ее приготовление. Мюльдер, Брезесинская-Смитхейсен (Hexafluorophosphoric acid compositions and preparation thereof. Mulder Albertus J., Brezesinska Smithuysen Willem C.) [Shell Development Co.]. Пат. США, 2718456, 20.09.55

Патентуется приготовление безводн. HPF_6 р-цией HF с PF_5, осуществляемой при т-ре от —30° до —15° в безводн. р-рителе, имеющем т-ру плавления ниже —50° и т. кип. $<20°$. Напр., приготовляют р-р HF в SO_2 при —20°, в котором молярное отношение SO_2: HF=1 : 1, в этот р-р пропускают пары PF_5, получаемые при нагревании (вначале слабом, а затем до красного каления) безводн. х. ч. CaF_2, с х. ч. P_2O_5. О конце р-ции между HF и PF_5 судят по обесцвечиванию малахитовой зелени, вызываемому свободным PF_5. При нагревании реакционной смеси до 0° SO_2 испаряется и остается маслянистая, бесцветная жидкость, содержащая $\sim 98\%$ HPF_6, сильно дымящая на влажном воздухе и при 25—30° быстро разлагающаяся на HF и PF_5. В качестве р-рителя предлагается окисел, оксифторид или оксихлорид C и S (SO_2, SO_2F_2, SOF_2 и др.). Безводн. HPF_6 и ее р-ры (напр., в SO_2) употребляются в качестве катализаторов при процессах (выполняемых в безводн. средах) конденсации, полимеризации и этерификации органич. соединений. В. Ш.

33006 П. Метод приготовления тиофосфорилхлорида. Кноц (Method of preparing thiophosphorylchloride. Knotz Florian F.). Пат. США 2715561, 16.08.55

Для получения $PSCl_3$ нагревают PCl_3 с S (с обратным холодильником) в присутствии каталитич. смеси, состоящей из порошка Fe или Al (или смеси их), Br_2 или Cl_2 (или смеси их) и малых кол-в I_2, причем на 100 ч. PCl_3 берется ~ 3 ч. порошка Fe, 2—3 ч. Br_2 и 0,2—0,8 ч. I_2 или ~ 1 ч. порошка Al, 0,8—1 ч. Br_2 и 0,2—0,3 ч. I_2. Сырой $PSCl_3$, полученный с применением каталитической смеси; состоящей из порошка Fe и холодного р-ра PCl_3, насыщенного Cl_2 (с добавлением I_2) способен превращать в последующем новые порции PCl_3 и S в $PSCl_3$. В. Ш.

33007 П. Метод обработки окиси хрома. Волц (Method of treating chromic oxide. Voltz Sterling E.) [Houdry Process Corp.]. Пат. США 2714054, 26.07.55

Для приготовления термостойких элементов сопротивления, имеющих отрицательный температурный коэфф., окись Cr обрабатывают O_2 при 350°, пока от-

ношение атомов Cr : O не станет 2 : 3. Массе придают желаемую форму. В. Ш.

33008 П. Выделение селена и его соединений. Хадли, Хип (Recovery of selenium and selenium compounds. Hadley D. J., Heap R.) [Distillers Co., Ltd]. Англ. пат. 713334, 11.08.54 [J. Appl. chem., 1955, **5**, № 3, 1409 (англ.)]

Газовую смесь, (получаемую при произ-ве ненасыщ. альдегидов из олефинов и O_2 в присутствии катализатора Se и его соединений), выходящую из реакционной зоны, приводят в соприкосновение с поверхностями, покрытыми Se и (или) его соединениями, при т-ре $>50°$ (100—160°). При этом Se, находящийся в газовой смеси, осаждается на этих поверхностях. М. Г.

33009 П. Метод уменьшения пирофорности порошка гидрида урана. Гибб, Пасфилд (Method for reducing pyrophoricity of uranium hydride powder. Gibb Thomas R. P., Jr., Pasfields William H.), [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2712979, 12.07.55

Порошок UH_3 (а также CeH_3 и др.) в течение времени от нескольких секунд до 3 час. при т-ре $\leqslant 20°$ контактируют с паром алифатич. амина, в котором атомное отношение $C : N \leqslant 6$ [$(CH_3)_3N$, $(C_2H_5)_3N$) и др.] или же с паром алифатич. эфира, в котором атомное отношение $C : O \leqslant 6$ [$(C_2H_5)_2O$, $(CH_3)_2O$, $C_2H_5OCH_3$ и др.]. Обработку возможно производить, помещая порошок в жидкость, содержащую те же амины или эфиры, с последующей отгонкой ее при комнатной т-ре от полученного непирофорного продукта. В. Ш.

33010 П. Получение двуокиси хлора (Generation of chlorine dioxide) [Tennants Consolidated Ltd]. Англ. пат. 688502, 11.03.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 13, 2896 (нем.)]

ClO_2 получают действием SO_2 на водн. р-р хлората щел. металла, подкисленный какой-либо сильной (но не галоидоводородной) к-той. Конц-ия хлората в водн. р-ре поддерживается $\leqslant 0{,}6$ *моль/л* непрерывным или периодич. добавлением хлората и к-т. О. А.

33011 П. Рекуперация хлористого водорода. Кемпбелл (Hydrogen chloride recovery. Campbell David H.) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2717199, 6.09.55

Для получения конц. HCl (газ) из безводн. смеси HCl с другими газами смесь контрактируют с $(CH_3)_4NCl$ или $(CH_3)_4NBr$ (**I**) при т-ре $<60°$ в течение 10—100 сек. Образующийся продукт присоединения HCl к **I** нагревают до т-ры $>135°$, при этом получается HCl (газ) и регенерируется **I**. Рекомендуется молекулярное отношение HCl: $\mathbf{I} \leqslant 0{,}8$ на стадии поглощения и $\geqslant 0{,}2$ на стадии регенерации. Процесс может выполняться пропусканием газовой смеси через **I**, применяемый в виде неподвижного или псевдоожиженного слоя, или же в виде взвеси **I** в инертной жидкости (CCl_4, 1,2,4-трихлорбензол и др.). В последних случаях продукт присоединения HCl к **I** с бо́льшим молекулярным отношением обладает бо́льшим уд. весом, что позволяет осуществлять непрерывный процесс, в котором отбирают нижние порции продукта присоединения, регенерируют **I** при нагревании и возвращают **I** в начальную стадию процесса. В. Ш.

33012 П. Способ получения бромистого водорода. Шютца (Verfahren zur Herstellung von Bromwasserstoff. Schütza Heinz) [Ridel- de Häen A.-G.]. Пат. ФРГ 921929, 7.01.55

Способ отличается тем, что р-цию получения HBr из Br_2 и H_2 проводят в псевдоожиженном слое тонкоизмельченного катализатора (активированного угля). Г. А.

33013 П. Метод осаждения карбоната кобальта из раствора солей кобальта и никеля. Шауфельбергер (Method of precipitating cobalt carbonate from cobalt-nickel salt solutions. Schaufelberger Felix A.) [Chemical Construction Corp.]. Пат. США 2711956, 28.06.55

Для выделения Ni из водн. р-ров, содержащих сульфаты и карбонаты Co и Ni, кол-во растворенного в-ва в карбонатном р-ре доводится до ~ 100 *г/л*, в сульфатном до ~ 135 *г/л*; содержание $(NH_4)_2CO_3$ доводится до 1—4 молей на моль растворенных Co и Ni, NH_3 добавляется в кол-ве, достаточном для удержания Co и Ni в р-ре (при атмосферных условиях). Полученный р-р нагревают до 140° при некотором давлении (по крайней мере, равном самопроизвольно возникающему). Такие условия поддерживаются до тех пор, пока не прекратится осаждение. Получается осадок карбоната Co и чистый (от солей Co) р-р Ni. Н. А.

См. также: 32197, 32198, 32222, 32809, 33073, 33926

УДОБРЕНИЯ

33014. Свойства и возможности применения жидких удобрений. Лакхардт (Properties and potentialities of liquid fertilizer. Luckhardt R. L.), Agric. Chemicals, 1953, **8**, № 9, 45—47 (англ.)

Применяются аммиачная вода (20% N), р-ры NH_4NO_3 (20% N), $NH_3 + NH_4NO_3$ (40% N), мочевины (20% N), фосфорной к-ты (52% P_2O_5), KCl, фосфатов, фосфатсульфата аммония и их смесей в разных комбинациях. Раньше их применяли главным образом с водой для орошения; в настоящее время вводят непосредственно перед посевом и для подкормки, что уменьшает потери и обеспечивает лучшее распределение. Применяется также все более распространяющийся метод опрыскивания. Разработаны новые конструкции с.-х. машин, приспособленных для введения р-ров в почву и для опрыскивания. По сравнению с твердыми удобрениями и жидким NH_3 р-ры обладают рядом преимуществ: большей эффективностью, особенно при недостаточной влажности почвы, более быстрой нитрификацией в почве, более эффективным усвоением фосфора растениями, более длительным действием в почве; удобством применения и хранения р-ров; меньшей стоимостью питательных элементов и др. Е. Б.

33015. Применение лепешки с фильтропрессов производства тростникового сахара в качестве удобрения. Самюэлс, Ландрау (Filter-press cake as a fertilizer. Samuels George, Landrau Pablo Jr), Sugar J., 1955, **18**, № 5, 30—34 (англ.)

Приведены физ. свойства и хим. состав лепешки с фильтропрессов, получаемой в произ-ве тростникового сахара, а также результаты опытов и рекомендации по применению лепешки в качестве удобрения под различные культуры. Е. Б.

33016. Получение азотных удобрений из местного сырья и отходов производств Грузии. Чагунава В. Т., Сообщ. о науч. работах Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, вып. 2, 56—57

Лабораторные опыты показали, что марганцовая карбонатная руда (МКР) (отход марганцовой рудной пром-сти), содержащая (в %): MnO 24,3, MnO_2 2,5; CaO 20, CO_2 33, P_2O_5 0,5, NiO 0,1, после обжига при 950—1000° полностью поглощает при 190—200° из отходящих нитрозных газов окислы N независимо от их конц-ии и без предварительной сушки газов. МКР при насыщении содержит до 6% N (19% NO_2). При комбинировании МКР с обожженным доломитом или обожженной дефекационной грязью сахарного з-да, содержащей N, до 2% P_2O_5 и до 0,4% K_2O, объем поглотительной массы уменьшается в 6 раз, причем содержание N в ней достигает 10% без предварительной сушки газов, а после сушки — 14%. Продукт

является азотным удобрением; можно также регенерировать МКР после насыщения, а выделившиеся окислы N возвращать в цикл абсорбции произ-ва HNO_3. Г. Р.

33017. О проектировании грануляционных башен для аммиачной селитры. Кильман Я. И., Мещеряков Н. В., Клевке В. А., Хим. пром-сть, 1955, № 3, 156—157

Замечания по поводу высказанных в статье А. И. Бруштейна (РЖХим, 1955, 34898) соображений о возможных путях снижения т-ры гранулированной аммиачной селитры. А. И.

33018. Потери аммиака при использовании жидких аммиачных удобрений. Гендерсон, Бьянки, Донин (Ammonia loss from sprinkler jets. Henderson D. W., Bianchi W. C., Doneen L. D.), Agric. Engng, 1955, **36**, № 6, 398—399 (англ.)

Применение аммиачных удобрений (АУ) в виде р-ров (внесение в почву путем разбрызгивания) имеет некоторые преимущества по сравнению с методом внесения удобрений в почву в виде сухих солей, но имеющийся в АУ свободный NH_3 является источником потерь. Приведены факторы, влияющие на потери аммиака: конц-ия, т-ра, pH р-ра. Установлено, что при pH 8 потери составляют до 10%, при pH 7,5∼5%, а при pH 7 потери незначительны. При нейтр. р-ре или близком к нейтр. потери NH_3 сокращаются до минимума. П. П.

33019. Исследование теплоемкости суперфосфатов. Плигунов В. П., Науч. зап. Одесск. политехн. ин-та, 1955, **2**, № 1, 81—85

Измерения методом смешения дали следующие значения средней уд. теплоемкости C_{20}^{100} (в *кал/г град*): для стандартного хибинского апатитового концентрата (P_2O_5 39,4%) 0,187; для простого суперфосфата от 0,224 (высушенный при 105—110° до постоянного веса) до 0,345 (содержание влаги 15,1%), причем $C_{вл} = C_{сух}\,a + C_{H_2O}\,б$, где $C_{вл}$ и $C_{сух}$ — теплоемкости влажного и сухого суперфосфата, C_{H_2O} — теплоемкость воды, *а* и *б* — содержание сухого в-ва и влаги в суперфосфате; для гранулированного суперфосфата от 0,231 до 0,246 в зависимости от влажности. Е. Б.

33020. Сравнительная восстановимость синтетических и природных фосфатов кальция. Постников Н. Н., Евзлина Б. Б., Васильева О. В., Ж. прикл. химии, 1955, **28**, № 6, 579—584

Лабораторные исследования показали, что легче восстанавливаются синтетич. β-$Ca_3(PO_4)_2$ и осадочные фосфориты — вятский, подольский и марокканский; труднее — синтетич. гидроксилапатит, магматич. хибинские апатиты и метаморфизованные фосфориты Кара-Тау; промежуточное положение занимает актюбинский фосфорит. Исключением является бедная апатитовая руда, которая легко восстанавливается, что объясняется наличием в ней легкоплавкого нефелина. Различная восстановимость фосфатов объясняется различием хим. состава и кристаллич. структуры. Е. Б.

33021. Фтор. Шаррен (Le fluor. Charrin V.), Chimie et industrie, 1954, **72**, № 3, 524—528 (франц.)

Обзор. Минералы и руды, содержащие F и их происхождение; выделение и использование соединений F при произ-ве суперфосфата и обесфторенных плавленых фосфатов и термофосфатов; области применения соединений F; извлечение фторсодержащих минералов при обогащении Pb-, Zn-, Cu-руд; наличие F в уранофосфатных и других рудах. Е. Б.

33022. Термическая обработка фосфатов кальция и природных фосфатов с апатитовой структурой. Тромб, Фоэкс (Sur le traitement thermique des phosphates de calcium et des phosphates apatitiques naturels. Trombe Félix, Foex Marc), Bull. Soc. chim. France, 1954, № 10, 1282—1287 (франц.)

В лаборатории солнечной энергии в Мон-Луи (Восточные Пиренеи) проведены опыты по получению плавленых (ПФ) и прокаленных (кальцинированных) (КФ) фосфатов в печи мощностью 2,5 *квт* с параболич. зеркалом диам. 2 *м*, отражающим пучок солнечных лучей в печь. Потери P_2O_5 были незначительны. Расплав охлаждали быстро водой или медленно на воздухе; КФ, полученные прокаливанием при 1150°, охлаждали медленно. Опыты показали, что растворимость в 2%-ной лимонной к-те у ПФ и КФ, полученных из фосфатов Ca с различным содержанием CaO, максим. при составе $P_2O_5 \cdot 3CaO$, причем у КФ максимум ниже; растворимость у ПФ тем больше, чем быстрее охлаждался расплав. Растворимость в щел. NH_4-цитратном р-ре (pH 9,5) у ПФ быстро возрастает с уменьшением размера зерен и с увеличением содержания CaO, а у КФ — максим. при составе $P_2O_5 \cdot 3CaO$, но она значительно ниже, чем растворимость в лимонной к-те. Добавка SiO_2 увеличивает растворимость в лимонной к-те, причем у КФ растворимость значительно ниже. Добавка CaF_2 при обработке фосфатов в сухой атмосфере уменьшает растворимость в лимонной к-те приблизительно пропорционально содержанию «свободного» фосфата (не связанного в виде фторапатита). Обесфторивание является необходимым условием для получения лимоннорастворимых продуктов, но кроме того, последние должны иметь определенный состав и структуру; следует избегать образования гидроксилапатита и содействовать образованию $Ca_3(PO_4)_2$ и усвояемых кальцийсиликофосфатов. Опыты с марокканскими фосфоритами показали, что для получения ПФ с хорошей усвояемостью необходимо предварительное обесфторивание; максим. допустимое содержание F составляет 0,5%. При добавлении к фосфориту месторождения Курибги (3,67% F) 18% SiO_2 и скорости плавления ∼600 *г/час* содержание F снижается до 0,44%, а при скорости плавления ∼300 *г/час* — до 0,3%; при добавлении к фосфориту месторождения Константина (2,75% F) 16% SiO_2 и скорости плавления ∼200 *г/час* содержание F снижается до 0,1%. Степень обесфторивания можно повысить в более мощной печи, напр. 75 *квт*. Е. Б.

33023. Физические свойства плавленых фосфорных удобрений при высокой температуре. II. Точки размягчения смеси различных фосфатов. III. Температура плавления кальциймагнийфосфатного удобрения. IV. Вязкости кальциймагнийфосфатного расплава. Киёура, Сата (熔成燐肥の高温に於ける物理的性質に關する研究. 第 2 報. 各種熔成燐肥合成物の軟化點について. 第 3 報. 熔成苦土燐肥の熔融温度について. 第4報. 溶成苦土燐肥の流動性についく. 清浦雷作, 佐多敏之), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 9, 666—669; № 10, 748—750 (япон.)

II. Определены т-ры размягчения различных природных фосфатов (Флорида, Макатеа, Ангаур) с добавлением разных кол-в перидотита и SiO_2 и с применением конусов Зегера; полученные значения для каждого фосфата показаны на диаграммах для 3-компонентных систем SiO_2 — CaO — MgO. Предполагается, что по т-ре размягчения можно регулировать состав смеси фосфатов с другими минералами для получения удобрения с максим. растворимостью P_2O_5. Это подтверждается добавлением магнийсиликатного минерала к японскому фосфату.

III. Т-рой плавления считали т-ру, при которой небольшое кол-во пробы, закрепленной у конца термо-

пары, опущенной в печь, дает каплю при плавлении. Т-ры плавления смесей различных фосфатов, исследованных в предыдущей работе, приведены на диаграммах 3-компонентных систем SiO_2— CaO — MgO, в частности в области составов, при которых происходит размягчение смесей. Исследовано влияние добавления 0—5% Al_2O_3, Fe_2O_3 и CaF_2 на т-ру плавления; наиболее заметное понижение т-ры плавления наблюдается при добавлении Al_2O_3.

IV. Вязкости плавленого фосфорного удобрения и 2 смесей из фосфорита Флорида, дунита и SiO_2 были определены с помощью аппарата, позволяющего определять скорость падающего платинового шарика в расплавленном удобрении при 1300—1500°. Вязкость товарного удобрения при 1300° и 1400° равна 100 и 5 *пуаз* соответственно. Обсуждается вопрос об оптимальной т-ре выпуска расплавленного фосфата. Плотность расплава при 1380° равна 2,58. Часть I см. J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem., 1951, **54**, 756—758. Е. Б.

33024. Удобрения типа термофосфатов. 3, 4. Нагаи, Андо, Сакамаки. 5. Нагаи, Андо. 6. Нагаи, Андо, Сакамаки, Ясуи. 7. Нагаи, Андо, Сакамаки. 8. Нагаи, Андо (燒成燐肥に關する研究. 第3報. 第4報.永井彰一郎，安藤淳平，酒卷誠. 第5報. 永井彰一郎，安藤淳平.第6報. 永井彰一郎，安藤淳平，酒卷誠，安井 弘.（第7報）永井彰一郎，安藤淳平，酒卷誠），（第8報）. 永井彰一郎，安藤淳平），工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 1, 12—14; № 2, 62—64; № 3, 138—140; № 10, 741—743; № 12, 922—924; 1954, **57**, № 10, 707—709 (япон.)

III. Испытан японский природный фосфат из префектуры Исикава, содержащий 20% SiO_2, для произ-ва термофосфатов спеканием при 1300° с добавкой 50 ч. CaO, 8 ч. Na_2SO_4 и 8 ч. C на 100 ч. фосфата. Продукт содержит 19% общей P_2O_5, из них 95% в форме, растворимой в 2%-ной лимонной к-те. При смешении указанного фосфата с фосфатом Макатеа в соотношении 45 : 55 с добавкой по 8 ч. Na_2SO_4 и C на 100 ч. смеси фосфатов получается удобрение, содержащее 30% общей P_2O_5 из них 93% растворимой в 2%-ной лимонной к-те.

IV. К природным фосфатам 5 сортов добавляли K_2SO_4 (вместо Na_2SO_4 и Na_2CO_3, применявшихся в предыдущих работах) в смеси с C и обрабатывали водн. паром при 1300°. Напр. удобрение, полученное из 100 ч. смеси (1 : 1) фосфатов Макатеа и японского, 20 ч. K_2SO_4 и 20 ч. C обработкой при 1300° в течение 30 мин., содержит 28,3% общей P_2O_5, 8,04% общего K, из них соответственно 25,9 и 7,45% в форме растворимой в 2%-ной лимонной к-те. Значительная часть добавленного K испаряется; этого можно избежать понижением т-ры р-ции или добавлением избытка SiO_2.

V. Проведены дополнительные опыты для установления необходимых соотношений добавляемых щел. солей и SiO_2 к природным фосфатам Ангаур и Макатеа, содержащим 37% P_2O_5 и 0,2—0,9% свободной SiO_2, и к флоридскому фосфату, содержащему 32% P_2O_5 и 7% SiO_2. Каждый фосфат в смеси с SiO_2, Na_2SO_4 и C обрабатывали в присутствии водяного пара. Отношение CaO : SiO_2 должно быть равно 2. При недостатке SiO_2 получается фосфорное удобрение с низкой растворимостью в 2%-ной лимонной к-те, а при избытке — понижается т-ра размягчения продукта.

VI. Природные фосфаты Ангаур, Флорида, Макатеа в смеси с различными кол-вами SiO_2, Na_2CO_3, Na_2SO_4, P_2O_5 и C обрабатывались 0,7 вес. % HF и 14 вес. % H_2O при 600, 800, 1000 и 1200° в течение 30 мин. Анализы продуктов обнаружили заметное поглощение F термофосфатами, полученными на основе смесей с Na_2CO_3 или Na_2SO_4 при 600—800°; в присутствии P_2O_5 или NaH_2PO_4 поглощение F уменьшается. Рекомендуется проводить спекание при т-ре $>900°$ или добавлять соединения P.

VII. Сообщаются дополнительные данные к предыдущим опытам о влиянии P_2O_5, (8 ч. P_2O_5 на 100 ч. фосфата), добавленной к фосфатным смесям, на снижение содержания F в полученных удобрениях.

VIII. Исследована зависимость содержания P, растворимого в 2%-ной лимонной к-те, от кол-ва F, остающегося в термофосфатах, полученных спеканием различных кол-в фосфата, SiO_2, P_2O_5, C, NaCl и серпентина. Изменения структуры при спекании исследовали методом диффракции рентгеновских лучей. При смешении с серпентином содержание растворимого P уменьшается с увеличением кол-ва F, а при добавлении щелочи содержание P увеличивается. При спекании в течение 15 мин. смесей фосфата, P_2O_5 и SiO_2 в таком соотношении, чтобы получался $Ca_3(PO_4)_2$, при 1400° был получен почти чистый α-$Ca_3(PO_4)_2$, а при 1300°— смесь α- и β-$Ca_3(PO_4)_2$. При добавлении P_2O_5 наблюдается тенденция к образованию продукта с кристаллич. структурой. Часть I и II см. J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem., 1952, **55**, 644—646, 700—703. Е. Б.

33025. Плавленые силикофосфаты магния. Хуан Да-хе (Serpentine-fused phosphate. Huang Tah-Ho), Farm Chemicals, 1953, **116**, № 1, 41—42, 46—47, 49—50, 71 (англ.)

Произ-во магнезиальных плавленых фосфатов в США, Японии, на о. Тайвань. Рассматриваются типы печей — электрич., вращающиеся и др.; основные производственные операции; состав шихты — соотношение CaO : P_2O_5 : MgO: SiO_2; образование Fe (особенно при применении электродов Сёдерберга); физ. свойства и хим. состав продуктов, наличие в них микроэлементов, хим. усвояемость и агрономич. эффективность фосфатов. Библ. 21 назв. Е. Б.

33026. Использование местных фосфоритов для производства термофосфатов. Акерман, Данкевич, Данкевич, Грыглик, Плетти, Пшиленцкая (Wykorzystanie fosforytów krajowych do produkcji termofosfatów. Akerman K., Dankiewicz J., Dankiewicz M., Gryglik E., Pletti Z., Przyłęcka K.), Przem. chem., 1954, **10**, № 9, 460—465 (польск.)

В лабор. опытах шихту различного состава нагревали в угольных тиглях до 1350° и выдерживали при этой т-ре 30 мин., а затем расплав переносили в сосуд с водой; содержание P_2O_5 в продукте было меньше рассчитанного ввиду значительного восстановления P_2O_5. Были испытаны смеси местного фосфорита (14,2 и 15,5% P_2O_5), апатитовой руды или концентрата и марокканского фосфорита с одним из магнезиальных минералов: серпентином, доломитом или магнезитом. Из одного местного фосфорита получались продукты с низким содержанием P_2O_5 общей. Продукты с содержанием P_2O_5 общей $>$ 14% и с высокой степенью разложения были получены из смесей: апатитового концентрата с серпентином; фосфорита местного и апатитового концентрата с серпентином, доломитом или магнезитом; апатитовой руды с серпентином или магнезитом; марокканского фосфорита с серпентином; фосфорита местного и апатитовой руды с серпентином, доломитом или магнезитом; фосфоритов местного и марокканского с серпентином, магнезитом или доломитом. В полузаводских опытах в спец. аппаратуре при ~1500° были получены плавленые магнезиальные фосфаты без потерь P_2O_5; из одинаковых смесей получали более жидкий продукт и степень разложения была на 10—20% выше, чем в лабор. опытах. Из смеси 100 ч. местного недробленного фосфорита (14,2% P_2O_5), 30 ч. апатита, гранулированного в барабане с помощью

жидкого стекла и 40 ч. серпентина, дробленного до 40 *мм*, при непрерывной работе в течение 30 час. был получен продукт с содержанием P_2O_5 общей 14,2%, усвояемой 13,75%. Целесообразнее применять нефлотированную апатитовую руду. Е. Б.

33027. О растворимости магнийтермофосфата в растворах лимонной кислоты и цитрата аммония. Акерман, Лясевич, Завадзкая (Uwagi o rozpuszczalności termofosfatu magnezowego w roztworach kwasu cytrynowego i cytrynianu amonu. Akerman K., Lasiewicz K., Zawadzka H.), Przem. Chem., 1954, **10,** № 9, 465—470 (польск.)

Агрономич. эффективность магнийтермофосфата (I) не всегда может быть установлена по аналитич. определению его растворимости в лимонной к-те и р-ре цитрата аммония, а зависит от многих факторов, действующих в почве. Исследована растворимость I в 2%-ной лимонной к-те в зависимости от веса пробы (соотношение между весом пробы и объемом р-рителя), степени измельчения пробы, интенсивности, продолжительности перемешивания и т-ры при экстракции. При исследовании растворимости I в р-ре цитрата аммония было изучено также влияния pH. Е. Б.

33028. Пригодность ферромарганцовых шлаков в качестве кальций-силикатного удобрения. Накамото, Масуяма (マンガン鉄鉱滓のケイ酸石灰肥料としての適應性について. 中本伊佐雄, 増山嘉男), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58,** № 2, 97—99 (япон.)

В высокоуглеродистых Fe-Mn- и Si-Fe-Mn-шлаках (8 образцов), измельченных до 0,55—0,105 *мм* (обычно 0,18 *мм*) были определены растворимости CaO в 0,5 н. HCl и CaO, SiO_2 и MnO в 2%-ной лимонной к-те. Результаты показаны на диаграммах в зависимости от соотношения CaO : SiO_2 и содержания Al_2O_3 в шлаках. Рекомендуется в качестве кальций-силикатного удобрения применять шлаки с соотношением CaO : SiO$>$1,0, измельченные до 0,18 *мм*. Е. Б.

33029. Макро- и микроудобрения на основе полезных ископаемых и отходов промышленности Башкирии. Хризман И. А., Сообщ. о науч. работах Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 1955, вып. 2, 33—38

Обсуждается вопрос об использовании известняков, доломитов и т. п. и заменяющих их отходов пром-сти; отходов буроугольной пром-сти, содержащих гуминовые в-ва и микроэлементы; торфа и фосфоритов; нефтяных вод, содержащих B и Mg. Е. Б.

33030 П. Удобрение, улучшающее почву. Хедрик, Трементоцци (Soil-conditioning fertilizer. Hedrik Ross M., Trementozzi Quirino A.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2703276, 1.03.55

Удобрение, улучшающее почву, состоит из водн. р-ра питательных в-в для растений, не содержащего нитрат, хлорид и сульфат и из синтетич. водорастворимого полиэлектролита, имеющего средний мол. вес минимально 10 000 и полученного полимеризацией минимально одного моноолефинового соединения через алифатич. ненасыщ. группу. Е. Б.

33031 П. Оросительный реактор для улавливания аммиака и кристаллизации сульфата аммония. Отто (Spray reactor crystallizer for ammonia. Otto Carl). Пат. США 2688533, 9.09.54

Аппарат для произ-ва $(NH_4)_2SO_4$ из газа, содержащего малые кол-ва NH_3, состоит из вертикального резервуара, нижняя часть которого служит кристаллизатором, а верхняя — скруббером (без перегородок), в котором распыляется жидкость, содержащая кристаллы. Аппарат имеет отдельный смолоотделитель-сборник, верхний конец которого соединен с атмосферой. Отличительные особенности аппарата: газ проходит скруббер под давлением выше атмосферного; жидкость из кристаллизатора отводится через верхний перелив, соединенный с атмосферой, что обеспечивает необходимое давление в скруббере; кристаллы и подкисленный р-р $(NH_4)_2SO_4$ подаются с нижнего уровня обоих резервуаров через распылители в скруббер. Г. Р.

33032 П. Удобрение, содержащее аммонийный шенит. Ян-Хельд (Ammonshönithaltiges Düngemittel. Jahn-Held Wilhelm) [Wintershall A.-G.]. Пат. ФРГ 932430 01.09.55

Аммонийный шенит смешивают с $(NH_4)_2SO_4$ в таких кол-вах, чтобы отношение Mg : N в удобрении соответствовало 1 : 2—3 (лучше 1 : 2,3). Удобрение может содержать также P, K и Ca, причем целесообразно отношение Mg : N : P=1 : 2—3 : 0,8. Удобрение не содержит Cl, негигроскопично, выдерживает длительное хранение и легко рассеивается. И. Л.

33033 П. Питательные вещества для растений, содержащие цинк, и их производство. Сондерс, Вердьюин (Plant nutrient composition containing zinc and process of producing the same. Saunders Harold F., Verduin Fredric C.) [The Sherwin-Williams Co]. Пат. США 2683658, 13.07.54

Питательные в-ва для растений получаются постепенным смешением материалов, содержащих ZnO, с монтмориллонитовой глиной. Для лучшего перемешивания ZnO и глину подвергают совместному помолу с небольшими добавками дефлокулирующих реагентов. В результате получается нерастворимый в воде материал, частицы которого, однако, распределяются в воде равномерно и устойчиво. А. П.

ПЕСТИЦИДЫ

33034. Инсектициды. Авила (Insecticidas. Avila Carlos), Afinidad, 1955, **32,** № 145-146, 1—5 (исп.)

Обзор современных инсектицидов (производные As, ДДТ, ГХЦГ, ТЭПФ и паратион). З. Б.

33035. Практика борьбы в Индии с вредными насекомыми в зерне при хранении. Пингале, Балу (Past and present practices of controlling insect pests of stored grains in India. Pingale S. V., Balu V.), Bull. Central Food Technol., Res. Inst. Mysore, 1954, **4,** № 3, 62—66 (англ.)

Обзор. Рассмотрены физ., биологич. и хим. методы борьбы с вредными насекомыми с применением ДДТ, ГХЦГ, дильдрина и фумигантов. Библ. 51 назв. Ю. Б.

33036. Строение и действие инсектицидов. IX. Конфигурация и инсектицидное действие аналогов ДДТ в связи с принципом триэдризации Роджерса с сотрудниками. Римшнейдер (Konstitution und Wirkung von Insektiziden. Mitteilung IX. Kritische Betrachtungen über «Konfiguration und insektizide Wirksamkeit von DDT-Analogen» unter besonderer Berücksichtigung des sogenannten «Trihedralisationsprinzips» von Rogers und Mitarbeitern Riemschneider Randolph), Pflanzenschutzberichte, 1954, **13,** № 7/8, 97—105 (нем.)

Дана критика взглядов Роджерса (см. РЖХим, 1955, 37133) на связь между инсектицидной активностью (ИА) и пространственным строением аналогов ДДТ. Показано, что существует связь между способностью к вращению отдельных компонентов молекулы и ИА. Все соединения, у которых есть препятствия к свободному вращению молекулы совсем не обладают или обладают очень малой ИА. Контактофоры — β, β, β-трихлор-α, α-дифенилэтан (I), β, β-дихлор-α, α-дифенилэтан (II), β, γ, γ-трихлор-α, α-дифенилпропилен (III) и

α, β, β-трихлор-α, α-дифенилэтан (**IV**) — замещенные положительными ауксоконтактами в положении 4,4′ обладают высокой ИА и полным свободным вращением бензольных колец. ИА аналогов ДДТ и ДФДТ падает в ряду 4,4′ > 3,4′ > 2,4′ > 2,3′ > 2,2′ — замещенных, последний не обладает свободным вращением и неактивен. Из тетразамещенных аналогов ДДТ активен только 3,3′,4,4′-тетрахлордифенил-β, β, β-трихлорэтан. В ряду контактофоров **II** и **III** влияние заместителей в орто-положении на ИА значительно меньше. Соединения ряда β, β-дихлор-α, α-дифенилэтилена неактивны. Довольно высокая ИА α, β, β-трихлор-α, α-(ди-4-хлорфенил)-этана, в отличие от α, β, β, β-тетрахлор-α, α-(ди-4-хлорфенил)-этана, объясняется тем, что CCl_3 по объему значительно больше, чем $CHCl_2$, и препятствует свободному вращению. Сообщение VIII см. РЖХим, 1955, 40650. А. Г.

33037. Токсическое действие ДДТ на личиночные стадии капустной совки ***Barathra brassicae*** **L. Итиносэ, Исии** (ヨトウムシの各令幼虫に對するDDTの殺虫効果. 一瀬太良, 石井 象二郎), **應用昆 蟲**, Оё контю, J. Appl. Entomol., 1955, **11**, № 1, 7,1—7 (япон.; рез. англ.)

Токсическое действие *n*, *n*′-ДДТ на личиночные стадии капустной совки изучено с помощью метода погружения и инъекционного метода. Концентрат эмульсий ДДТ имел следующий состав: *n*, *n*′-ДДТ 10 *г*, бензол 40 *мл* и тритон X-100 до объема 50 *мл*. Миним. летальная конц-ия эмульсии при испытании методом погружения для первой стадии (в % вес/объем) 0,00036, для 2-й 0,00044, 3-й 0,0009, 4-й 0,001, 5-й 0,0034 и 6-й 0,14 соответственно. Относительная устойчивость личинок разных стадий развития повышается с увеличением порядка стадий. ДДТ действует быстрее на первые стадии развития. LD_{50} ДДТ при инъекции для 6 стадии развития личинок составляет 10,778 *μг*. Бензол, примененный для растворения ДДТ, при высоких дозах также токсичен для личинок. К. Б.

33038. Влияние препарата Байер 17147 на коробочного хлопкового долгоносика. Робертсон, Арант (Effect of Bayer 17147 on boll weevil. Robertson R. L., Arant F. S.), J. Econ. Entomol., 1955, **48**, № 5, 604—605 (англ.)

Определено влияние нового инсектицида Байер 17147 (**I**) (бензотриазиновое производное метилового эфира дитиофосфорной к-ты) на жуков коробочного долгоносика *Anthonomous grandis* Boh. 5%-ным дустом **I** и 20%-ным токсафена (**II**) в дозах 11,2 и 22,4 *кг/га* обрабатывали листья хлопчатника в полевых условиях, затем насекомых подсаживали в чашки Петри на листья, которые периодически брали с обработанных растений сразу после опыления и через 24 часа в течение 12 дней. Начальная смертность была более быстрой, а продолжительность действия более длительной у **I**, чем у **II**. Смертность жуков, подсаженных к листьям, снятым с обработанных растений через 12 дней после обработки **I** и **II** в дозах 22,4 *кг/га*, была 18% и 100% соответственно при смертности в контроле 12%. Ю. Ф.

33039. Новый инсектицид ДДВФ. Куортерман (DDVP the new insecticide's present status. Quarterman Kenneth D.), Public Health Repts, 1955, **70**, № 8, 729—730 (англ.)

Новый мощный инсектицид диметил-2,2-дихлорвинилфосфат (**I**) по предварительным данным также токсичен для мух, как и паратион, однако он в 5—10 раз менее токсичен для крыс. **I** найдет широкое применение в с. х. В настоящее время он проходит испытания. К. Б.

33040. Системные инсектициды для борьбы с насекомыми — переносчиками вирусной болезни — бугристости побегов какао — в Золотом Береге. Ханна, Юденко, Хетерингтон (Systemic insecticides for the control of insects transmitting swollen — shoot virus disease of cacao in the Gold Coast. Hanna A. D., Judenko E., Heatherington W.), Bull. Entomol. Res., 1955, **46**, № 3, 669—710 (англ.)

Вирусная болезнь переносится червецами, особенно *Pseudococcus njalensis* Laing. Этот вредитель оберегается муравьями из рода *Crematogaster*, которые сооружают над червецами картонные шатры, защищающие их от действия контактных инсектицидов. Найдена возможность уничтожить червецов с помощью системных инсектицидов. Для этой цели испытаны димефокс (**I**), шрадан, параоксон и паратион. При опрыскивании растений эти инсектициды малоэффективны. При обработке почвы только **I** в кол-ве 0,5 *г* на 1 дерево оказался высокоэффективным. К. Б.

33041. Новый акарицид 2, 4, 5, 4′-тетрахлордифенилсульфон. Хейсман, Вен, Мелцер (A new acaricide 2, 4, 5, 4′-tetrachlorodiphenylsulphone. Huisman H. O., Veen R. van der, Meltzer J.), Nature, 1955, 176, № 4480, 515—516 (англ.)

2,4,5-трихлордифенилсульфон (*V* 17) (**I**) и 2,4,5,4′-тетрахлордифенилсульфон (Тедион *V* 18) (**II**) обладают хорошими инсектицидными свойствами и нефитоцидны. **II** в конц-ии 10—100 *мг/кг* дает 100%-ную гибель яичек *Tetranychus urticae* Koch. **II** убивает и других клещей. Одной обработки в период после цветения достаточно, чтобы защитить сады от *Metatetranychus ulmi* Koch. Р-ры и эмульсии, содержащие 0,3—3,0% **II**, не фитоцидны для целого ряда культур, как-то: рассады *Tropaeolum majus*, огурцов, помидор, картофеля и др. Летальная доза **II** для мышей при оральном введении составляет 5 *г/кг*. Л. В.

33042. Весенние и летние опрыскивания против мучнистого червеца на винограде. Фрик, Брай (Dormant vs. summer control of the grape mealybug in the Yakima Valley. Frick Kenneth E., Bry Roy E.), J. Econ. Entomol., 1955, **48**, № 5, 607—608 (англ.)

Поздневесеннее и летнее опрыскивания паратионом в дозах 0,6 и 0,3 *г/л* дают удовлетворительный эффект в борьбе с мучнистым червецом *Pseudococcus maritimus* (Ehrh.) на винограде. Однако при запаздывании с летним опрыскиванием до появления медвяной росы на большинстве виноградных гроздей сильно развивается сажистый грибок (*Capnodium* sp.) На виноградниках, где зараженность червецом известна, предпочтительно поздневесеннее опрыскивание. При необходимости летние обработки следует начинать при первом появлении медвяной росы на плодах. Ю. Ф.

33043. Дальнейшее изучение инсектицидов для борьбы с личинками жука ***Cotinis nitida*** **(L). Доминик** (Further experiments with insecticides for control of green june beetle larvae. Dominick C. B.), J. Econ. Entomol., 1955, **48**, № 5, 621—622 (англ.)

В борьбе с личинками жука *Cotinis nitida* (L), повреждающими сеянцы томата, изучены паратион (**I**), линдан (**II**), потазан, малатион, деметон (**III**), дилан и хлордан (**V**) в виде дустов (Д), гранулированных препаратов (ГП) и суспензий (С) путем обработки почвы, на которой выращиваются сеянцы. Наиболее эффективен **I**; однократная обработка 1%-ными Д или ГП (8 *кг/га*) или С 15%-ного концентрата (1 *кг/га*) дает 96—98% смертности жука. **III** неэффективен. Ни один из изученных инсектицидов, кроме **II** и **V**, не вызвал ожогов молодых сеянцев. Ю. Ф.

33044. О действии органических инсектицидов на ***Heliothis obsoleta*** **(Fabr., 1793). Лейдерман, Зауэр** (Resultados preliminares de acão de inseticidas organicos no combate a heliothis obsoleta (Fabr.,

1793) em espigas de milho. Leiderman L., Sauer H. F. G.), Arquivos Inst. biol., 1952—1954, **21**, 101—110 (порт.; рез. англ.)

Альдрин, дильдрин, хлордан, линдан, токсафен, ДДТ, метоксихлор и паратион испытаны в виде дустов и эмульсий против гусениц *Heliothis obsoleta* на кукурузе. Все инсектициды применялись в 4 срока; первая обработка, когда початки появились на 10% растений. Эффективную защиту дает введение 0,5 *мл* 1%-ного р-ра ДДТ в минер. масле в кукурузный початок или опрыскивание водн. эмульсией, содержащей 0,75% ДДТ и 10% минер. масла. Все дусты неэффективны. М. Г.

33045. О действии некоторых органических инсектицидов на *Laphygma frugiperda*. Лейдерман, Зауэр (Ação de alguns inseticidas orgânicos sôbre Laphygma frugiperda (abbot e Smith, 1797) atacando milho. Leiderman L., Sauer H. F. G.), Arquivos Inst. biol., 1952—1954, **21**, 111—119 (порт.; рез. англ.)

Против гусениц *L. frugiperda* на кукурузе испытаны 10 инсектицидов, из них 8 в виде эмульсий и 2 в виде дустов. Все в-ва испытывались в три срока. Первая обработка — когда растения достигли 15 *см* высоты. Подсчет поврежденных растений и растений с живыми червями проводился через 5 дней после последней обработки. Лучшие результаты дали эмульсии: 0,5—1%-ные ДДТ, 0,06—0,08%-ные эндрина или 0,04—0,08%-ные паратиона. Из дустов наиболее эффективны 1%-ный паратиона, 5—10%-ные ДДТ, 10%-ный метоксихлора и 10%-ный хлордана. М. Г.

33046. Простой метод определения γ-ГХЦГ с помощью *Calandra granaria* (амбарный долгоносик). Лозе (Einfache Methode der Gamma-HCH-Bestimmung an *Calandra granaria* L. (Kornkäfer). Lohse R.), Pharmazie, 1954, **9**, № 9, 746—752 (нем.)

Описан колич. метод определения содержания γ-ГХЦГ (I) в технич. препаратах, основанный на способности I угнетать движения амбарного долгоносика. В каждом опыте для сравнения используются р-ры чистого I, служащие стандартом. В. Р.

33047. Опрыскивание концентратом паратиона и определение остатков после обработки в яблоневых садах в Квебеке. Брейд, Уиндиш, Росс (Parathion spray concentrations and residues in quebec apple orchards. Braid P. E., Windish J. P., Ross C. R.), Arch. Industr. Health, 1955, **11**, № 5, 408—412 (англ.)

Для определения содержания паратиона (I) на листьях и в воздухе производили обработку яблонь рабочим р-ром, содержащим 2,9—3,9 *кг* 15%-ного концентрата суспензии I в 1000 *кг* воды из расчета 0,054—0,068 *кг* концентрата на 1 дерево. Для анализа брали ~40 листьев (общая поверхность ~1000 *см*²) с 2 или 3 деревьев, экстрагировали и в экстракте определяли содержание I по методу Вильсона (Analyt. Chem., 1951, **23**, 185—187). Воздух просасывали через 2 трубки, содержащие по 80 *мл* силикагеля с размером частиц 14—20 меш, со скоростью 10 *л/мин*. Гель экстрагировали изооктаном, экстракт промывали H_2O и I определяли по известному методу (Analyt. Chem. 1951, **23**, 185—187). Средняя конц-ия I в зоне обработки 0,3—0,5 *γ/л* воздуха. Конц-ия I на листьях сразу после обработки 55—85 *γ/г* (~ на 50 *см*²). В течение первых 40 час. I разлагается со скоростью 0,5—5 *γ/г/час* в зависимости от исходной конц-ии на листьях; конечная скорость разложения постоянна 0,04 *γ/г/час*. В безветренную погоду в воздухе содержится 0,12 *γ/л*. Скорость разложения 0,008 *γ/л·час*. При ветре 1,3—1,8 *м/сек* через час содержание I в воздухе достигает очень малой величины. Полученные данные говорят о безопасности работы с I. Известные случаи отравления следует отнести за счет небрежности работающих. К. Ш.-Ш.

33048. Влияние инсектицидов на привкус и качество пищевых продуктов. Босуэлл (Effects of insecticides on flavor and quality of food products. Boswell Victor R.), J. Econ. Entomol., 1955, **48**, № 5, 495—499 (англ.)

Обзор. Библ. 21 назв. Ю. Ф.

33049. Экспериментальные исследования в области токсикологии инсектицидных хлорированных углеводородов. I. Климмер (Experimentelle Untersuchungen über die Toxikologie insecticider chlorierter Kohlenwasserstoffe. I. Mitteilung. Klimmer O. R.), Arch. exptl. Pathol. und Pharmakol., 1955, **227**, № 2, 183—195 (нем.)

На белых крысах изучена острая и хронич. токсичности при оральном введении альдрина (I), дильдрина (II), ДДТ, линдана (III), хлордана (IV), технич. 72%-ного препарата гептахлора (V) и технич. токсафена (VI). Препараты испытаны в виде масляных р-ров (МР) и водн. эмульсий (ВЭ). LD_{50} в *мг* на 1 *кг* живого веса (приведены соответственно для МР и ВЭ): I, 45 и 50, II, 65 и 65, ДДТ, 250 и 360, III, 130 и 250, IV, 150 и 180, V, 100 и 130, VI, 90 и 125. При скармливании крысам ежедневно по 32 *мг* ДДТ и III на 1 *кг* живого веса через 6 месяцев наблюдались общее и нервное заболевания с более высокой смертностью в случае III. Наблюдалось также изменение тканей в печени и мозгах. Установлено накопление ДДТ и III в организме крыс. При ежедневных дозах 10 γ ДДТ и III на 1 *кг* живого веса через 17 месяцев никаких нервных заболеваний, гистологич. изменений и накапливания препаратов не наблюдалось. Ю. Б.

33050. Испытание новых антисептиков для борьбы с плесенями на мясокомбинатах. Дыклоп В. К., Тр. Всес. н.-и. ин-та мяс. пром-сти, 1955, № 7, 151—157

Этилмеркурфосфат, пентахлорфенолят Na, Na-соль оксидифенила (I), $ZnCl_2$, $K_2Cr_2O_7$, аммарген, хлорамин+ +$(NH_4)_2SO_4$ (1 : 1), антимикоз (2%-ный NaF) и хлорная известь (II) испытаны в лаборатории, а некоторые в полупроизводственных опытах как антисептики для мясокомбинатов. Наиболее эффективной оказалась I, которая и была испытана в производственных условиях как составная часть побелочной смеси (ПС). По сравнению с антисептолом (II + Na_2CO_3) I дает более стойкое очищение стен камер от плесеней. ПС рекомендовано готовить на 2—3%-ном водн. р-ре I. Побелка этой ПС активна против плесени при плюсовой и минусовой т-рах в течение 9—12 месяцев, а в цехах с повышенной влажностью — в течение 3—6 месяцев. Наиболее эффективный метод обработки — орошение стен перед побелкой антисептиком из краскопульта. К. Б.

33051. Химический метод борьбы с полиспорозом льна. Игнатович Г., Земледелие, 1956, № 1, 93—96

33052. Токсичность восьми пестицидов для семян ели и желтой акации. Крам, Ваартая (Toxicity of eight pesticides to spruce and Caragana seed. Cram W. H., Vaartaja O.), Forest. Chronicle, 1955, **31**, № 3, 247—249 (англ.)

Для выяснения возможности применения фунгицидов в борьбе с болезнями деревьев изучено торможение прорастания семян ели *Picea pungens* Engelm. и желтой акации *Garagana arborescens* Lam. сулемой (I), терзаном (75%-ный тиурам) (II), аразаном (55%-ный тиурам) (III), штауфером N-244 (3-*n*-хлорфенол-5-метилроданин) (IV), ортоцидом (75%-ный каптан) (V), манцатом (VI), хинозолом (VII), церезаном М (VIII), спергоном SL (хлоранил) (IX). Обработка семян перед стратификацией не влияет на всхожесть,

за исключением VIII, который снижает энергию и скорость прорастания семян. Обработка II, III, IV, V и IX после стратификации несколько тормозит, а VI, VII и VIII полностью тормозят прорастание семян. Поверхностная стерилизация семян перед и после стратификации 0,5%-ным р-ром I с последующей промывкой семян водой оказалась вполне безвредной. Ю. Б.

33053. Задержка прорастания картофеля гидразидом малеиновой кислоты. Дункель Э. Э., Бауманис Э. А., Смелтере Т. Я., Изв. АН ЛатвССР, 1955, № 7, 105—112 (рез. лат.)

Эффективное торможение прорастания клубней картофеля при длительном хранении достигается предуборочным опрыскиванием растений р-рами 33%-ного концентрата гидразида малеиновой к-ты с триэтаноламином, норма расхода 2—3 *кг/га*. См. также РЖХим, **1955, 26714.** Ю. Б.

33054. Дальнейшее изучение изопропил-3-хлорфенилкарбамата в качестве ингибитора прорастания картофеля. Хейнз, Март, Крафт (Further tests with 3-chloro-isopropyl-N-phenyl carbamate as a sprout inhibitor for potato tubers. Heinze P. H., Marth Paul C., Craft C. C.), Amer. Potato J., 1955, **32,** № 10, 357—361 (англ.)

Кратковременным погружением клубней картофеля в 0,5—1%-ные водн. эмульсии изопропил-N-3-хлорфенилкарбамата (I) достигается задержка прорастания клубней при хранении в мешках при 7—13° в течение 5 месяцев. Аналогичные результаты получены при опыливании клубней 3%-ным дустом I. При хранении необработанных клубней картофеля в мешках из крафт-бумаги, пропитанных I (3 *г* на мешок), задерживается прорастание только клубней, непосредственно соприкасающихся со стенками мешка. При хранении картофеля, обработанного путем погружения в р-р I, при 18,5° отмечено загнивание клубней картофеля, а при 29° задержки прорастания не наблюдалось. Предыдущее сообщение см. Amer. Potato J., 1952, **29,** 268—272. Ю. Б.

33055. Химическая прополка при помощи ростовых веществ. Чиферри (Diserbo chimico selettivo fitormonico. Ciferri Raffacle), Riso, 1954, **3,** № 7, 11—12 (итал.)

В связи с существенным повреждением риса при хим. прополке ростовыми в-вами (соли и эфиры 2М-4Х, 2,4-Д) в Ломбардии и Пьемонте в 1953 г. проанализированы возможные причины неудачи. Отмечено, что хим. прополку надо проводить в период кущения риса, предпочтительно использовать 2,4-Д в больших дозах (0,7—1 *кг/га*) с учетом плотности посадки растений. Л. Я.

33056. Химическая борьба с сорняками на посевах лука. Крамер (O combate quimico das ervas daninhas em canteiros de cebola. Kramer M.), Arquivos Inst. biol., 1952—1954, **21,** 47—56 (порт.; рез. англ.)

Ряд в-в испытан в качестве селективных и сплошных гербицидов на 45-дневном пересаженном луке в присутствии следующих видов сорняков: зеленый амарант, маревые *Amaranthus viridis*, портулак *Portulaca oleracea*, испанские иглы *Bidens pilosa*, кислица *Oxalis* spp. и *Galinsoga parviflora*. Испытывали водн. р-ры: 20%-ный NaCl (**I**), 2%-ный пентахлорфенолят Na (**II**), 0,5%-ный динитро-*о-втор*-бутилфенолят Na (**III**), 0,3%-ная Na-соль 2,4-Д (**IV**) и 1%-ный KCNO (**V**), норма расхода 0,25 $л/м^2$. Учитывалось влияние препаратов на урожай лука и фитотоксичность их для сорняков и для лука. Лучшие результаты дали **V** и **I** при опрыскивании после высадки лука и **I, II** и **III** при обработке почвы до высадки лука. Наиболее эффективен **V. IV** неэффективен. Целесообразно применять прямое опрыскивание растений. М. Г.

33057. Применение гербицидов на сенокосах и пастбищах. Работнов Т. А., Земледелие, 1956, № 1, 80—85

33058. К. Охрана растений. Руководство для работников по охране растений. Изд. 2-е, переработ. и доп. Брейха, Обенбергер, Старый, Шимек (Ochrana rostilin. Průvodce pro pracovníky v ochraně rostlin. 2. dopln. a rozš. vyd. Brejcha Vladimír, Obenberger Jan, Starý Bohumil, Šimek Antonín. Praha, SZN, 1955, 211, [28], S., il., 23, 20 Kčs.)(чеш.)

33059 П. Способ предохранения мехов, перьев, волоса, волокнистых материалов и других товаров от вредителей-грызунов (Verfahren zum Schützen von Pelzen, Federn, Haaren, fibrösen Materialien und andern Waren gegen Fraßschädlinge) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Швейц. пат. 303181, 1.02.55 [Chimia, 1955, **9,** № 8, 194 (нем.)]

Предохраняемые товары обрабатывают амидами алифатич. сульфокислот. Ю. Б.

33060 П. Жидкий препарат для опрыскивания растений и для улучшения, активации и оздоровления почвы. Редлер, Редлер, Мозер (Flüssiges Spritzmittel zur Behandlung von Pflanzen und zur Verbesserung, Aktivierung und zum Gesunderhalten von Böden. Rädler Andreas, Rädler Martin Andreas, Moser Konrad). Пат. ФРГ 934104, 13.10.55

Препарат содержит инсектицид (И), стимулятор роста (СР) и эфирное масло (ЭМ). В качестве И применяется >80% углеводородов (неочищ. нефть или ее фракции), эмульгируемых в воде с помощью эмульгаторов, и небольшие кол-ва (<10%) ЭМ (масло ромашки, хмеля, перечной мяты, тминное и т. п.). В качестве СР к препарату добавляют растительные экстракты, особенно масло из зародышей злаковых растений, напр. пшеницы. Так как содержание СР в растительных экстрактах может колебаться, то предпочтительно применять экстракты из свежих растений. Препарат может применяться как для обработки надземных частей растений, так и для обработки корней. Перед применением эмульсии разбавляют водой или навозной жижей, что улучшает их действие. Препарат стимулирует развитие почвенных микроорганизмов, которые окисляют углеводороды препарата до CO_2 и H_2O. Выделение CO_2 улучшает структуру почвы, усиливает жизнедеятельность растений и микроорганизмов. Препарат одновременно уничтожает вредителей и стимулирует рост растений. Средство пригодно для борьбы с колорадским жуком. Его можно применять в садах и огородах, а также посевах хлебов, где оно оказывает и гербицидное действие на сорняки. Пример. 100 ч. углеводородного масла эмульгируют с помощью эмульгатора в ~1000 ч. воды, добавляют 10 ч. экстракта из злаков и 4 ч. масла перечной мяты. Для применения эмульсию разбавляют 1000—2000-кратным кол-вом воды или известковой жижи. К. Б.

33061 П. Способ получения N-ацилированных N-(1-цианциклогексил)-алкиламинов (Verfahren zur Herstellung eines N-acylierten N-(1-Cyan-cyclohexyl)-alkylamins) [Cilag. A.-G.]. Швейц. пат. 303183, 1.02.55 [Chimia, 1955, **9,** № 8, 193 (нем.)]

Реакцией в-ва общей ф-лы 1,1-*цикло*-$C_6H_{10}(CN)$-NCH_3X с в-вом общей ф-лы *н*-C_3H_7COY (X и Y остатки, отщепляющиеся при р-ции) получают N-*н*-бутирoил-N-(1-цианциклогексил)-метиламин, применяемый в качестве инсектицида. В. У.

33062 П. Получение N,N-дизамещенных арильных эфиров аминосульфокислот. Веглер, Кюкенталь (Verfahren zur Herstellung von N-disubsti-

tuierten Aminosulfonsäurearylestern. W e g l e r R i c h a r d, K ü k e n t h a l H a n s) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ, 923367, 10.02.55

Арильные эфиры N,N-дизамещенных аминосульфокислот (I) с отличными выходами получаются р-цией солей фенолов (II), напр. фенол, *n*-хлорфенол, трихлорфенолы, нитрофенолы, нафтолы и др. и щел. и щел.-зем. металлов и третичных органич. аминов с хлорангидридами N,N-диалкиламиносульфокислот (III), хлорангидриды морфолин-, N,N-диметил-(IV), N-метил-N-пропил-N-метил - N-циклогексиламиносульфокислот. Р-цию проводят при 90—120° в присутствии р-рителей (эфир, хлорбензол, толуол, ксилол (V), диоксан). При использовании спиртов в качестве р-рителей выходы продуктов р-ции снижаются. К смеси 38 *г* *n*-хлорфенолята Na и 50 *г* V при перемешивании и т-ре 100° по каплям добавляют 47 *г* IV, смесь нагревают в течение 1 часа и отгоняют 61 *г* *n*-хлорфенилового эфира N,N-диметиламиносульфокислоты (VI), т. кип. 121—123°/0,2 *мм*, т. пл. 46°. К феноляту, полученному обычным путем из 39,4 *г* 2,4,6-трихлорфенола и CH_3ONa, добавляют 200 *г* V и 32 *г* IV, смесь нагревают 2 часа при 115—120° и выделяют 56 *г* 2,4,6-трихлорфенилового эфира N,N-диметиламиносульфокислоты, т. пл. 115—117° (из спирта). Аналогично получают следующие эфиры N,N-диметиламиносульфокислоты: *n*-нитрофениловый, т. пл. 119—120°, фениловый, т. кип. 121—123°/0,5 *мм*, 2,4-дихлорфениловый, т. кип. 142—144°/0,5 *мм*, т. пл. 57—59°, *n*-метилфениловый, т. кип. 125—127°/0,3 *мм*, *o*-метилфениловый, т. кип. 125—128°/0,5 *мм*, 2-метил-4-хлорфениловый, т. кип. 140—142°/0,4 *мм*, т. пл. 50°, α-нафтиловый, т. кип. 171—175°/0,2 *мм*, т. пл. 64—66°, а также *n*-хлорфениловый эфир N,N-диэтиламиносульфокислоты, т. кип. 134—136°. I активны в качестве инсектицидов и акарицидов. Малая токсичность для теплокровных (VI безвреден для мышей в кол-ве 250 *мг* на 1 *кг* живого веса) позволяет применять I для борьбы с вредителями в зернохранилищах. Уничтожение амбарного долгоносика достигается применением 5—10%-ного дуста VI в кол-ве 50 *г* на 1 *ц* зерна. Ю. Б.

33063 П. Фунгицид (Werkwijze voor het bestrijden van schadelijke organismen en werkwijze ter bereiding van middelen daarvoor) [Hercules Powder Co.]. Голл. пат. 76033, 15.10.54 [Pharmac. weekbl., 1955, **90**, № 10, 342 (голл.)]

Смоляные амины, напр. дегидроабиетиламин и его NH_4-соли, обладают фунгицидным действием и предохраняют текстильные изделия и кожу против грибов в тропиках. К. Г.

33064 П. Водные антисептические составы, содержащие двуокись хлора, и их получение. Г е в а р а (Aqueous chlorine diaxide antiseptic compositions and production thereof. G u e v a r a M o i s e s L. d e). Пат. США 2701781, 8.02.55

Описано получение антисептич. составов (АС), не токсичных, не обладающих раздражающим действием и имеющих фенольный коэфф. (ФК), который не менее чем в 3 раза превосходит ФК 3%-ной иодной настойки. АС представляет собой водн. р-ры лабильного комплекса двуокиси хлора с неорганич. соединением В, напр. перборатом Na (I). Полимеры АС : 120 ч. тетрабората Na (II) и 20 ч. H_3BO_3 растворяют в воде и прибавляют 1 ч. HCl (к-та). В полученной однородной смеси растворяют 2 ч. $KClO_3$, 3 ч. I, затем добавляют 1 ч. H_2SO_4, 1 ч. парааминобензойной к-ты (III), 0,1 ч. краски, разводят смесь водой до 1000 вес. ч. Прозрачный р-р не изменяется длительное время. Добавлением к смеси 5 вес. ч. мочевины получают АС, пригодный для орального введения. Аналогично получают составы, содержащие 15—30 ч. II, 15—30 ч. H_3BO_3, 1—5 ч. $KClO_3$, 0,1—7 ч. H_2SO_4, 0,9—8 ч. HCl (к-та), 3—10 ч. I и 0,5—5 ч. III. 8 ч. I суспендируют в 100 ч. воды при 20° и в суспензию пропускают ClO_2 до получения прозрачного слегка желтоватого р-ра. Ю. Б.

33065 П. Гербицидные составы (Herbicidal compositions) [Monsanto Chemical Co.]. Австрал. пат. 162851, 2.06.55

Метод приготовления не содержащего пыли гербицидного состава состоит в нагревании и смешении гербицидных смесей, содержащих главным образом галоидарилокси алифатич. к-ты, с тонко растертым твердым адсорбирующим носителем, сплавлении указанной смеси и охлаждении. К. Б.

33066 П. Гербицидные составы (Herbicidal compositions.) [Monsanto Chemical Co.]. Австрал. пат. 163798, 21.07.55

Гербицидный состав содержит токсичное для растений в-во и носитель (растворимый в воде линейный олефиновый полимер, содержащий в качестве заместителей спиртовые гидроксилы). К. Б.

33067 П. Метод торможения роста растений. Д е н н и (Method of treating plants. D e n n y F r a n k E a r l) [Boyce Thompson Institute for Plant Research, Inc.]. Пат. США 2692822, 26.10.54

Метод заключается в воздействии на растение в период его частичного покоя 2,4-диметил-, 2,3-диметил-, 2-хлор- или 6-хлорхинолином или *n*-этоксиацетонанилом в эффективной конц-ии. Ю. М.

33068 П. Получение средств стимулирования роста растений из ксерогелей. З е й ф е р т (Verfahren zur Herstellung von Mitteln zur Förderung des Pflanzenwachstums aus Xerogelen. S e i f e r t E r n s t). Пат. ФРГ 922350, 13.01.55

Патентуется получение стимулирующих рост растений ксерогелей (КГ), изготовленных согласно пат. ФРГ 921270, содержащих органич. стимуляторы роста, экскременты животных и продукты разложения растительных остатков. Полученные препараты применяют непосредственно или вводят в состав удобрительных смесей. Примеры (в скобках указаны кол-ва в-в в вес. ч.). 1. К суспензии из песка (100), жидкого К-стекла (ЖС) (100) или смеси Na-(50) и К-(50) ЖС, $CuCO_3$ (3) и $ZnCO_3$ (3) прибавляют р-р ангидрида фенилуксусной к-ты (I) (0,3) в воде (100), а затем из полученной смеси КГ выделяют добавлением суспензии $CaSO_4$ в воде. КГ отфильтровывают, промывают водой, сушат и измельчают. Вместо I применяют также ангидриды β-индолил- или α-нафтилуксусной к-т, мочу или воду, получаемую при прессовании черного торфа. 2. Золь, полученный из нижнего слоя болотной почвы (100), воды (100) и KOH (1) с последующим добавлением К-ЖС (100), перемешивают 1 час. После этого добавлением р-ра $Ca(NO_3)_2$ (100) в воде (100) из золя высаживают ксерогель, который затем сушат и измельчают. Ю. Б.

33069 П. Получение ценных физиологически активных для растений ксерогелей. З е й ф е р т (Verfahren zur Herstellung von pflanzenphysiologisch wertvollen Xerogelen. S e i f e r t E r n s t). Пат. ФРГ 922351, 13.01.55

Ксерогели выделяют добавлением водн. р-ров солей металлов к смеси, содержащей щел. соли кремневой к-ты, морской ил (I), металлы в раздробленном состоянии (диаметр частиц <0,02 *мм*), торф (II), торфяную почву (III) или силикат, содержащий глинозем. Полученный таким путем ксерогель сушат и измельчают обычным способом. Примеры (в скобках указаны кол-ва в-в в вес. ч.). 1. К смеси К-(60) и Na-(40) жидкого стекла (ЖС) при перемешивании добавляют: а) суспензию $MgCO_3$ (10) в воде (10) и порошок Mg (IV) (1), полученный золь высаживают добавлением $CaSO_4$ (10), $MnSO_4$ (3), $ZnSO_4$ (1); б) $MgCO_3$ (5), IV (0,5), $ZnCO_3$ (0,2), порошок Zn (V) (0,02), полученный

золь высаживают в водн. р-ре добавлением $CaSO_4$ (5), $MnSO_4$ (5), $MgCl_2$ (3), $ZnCl_2$ (2); в) водн. р-р $KMnO_4$ (3), $MgCO_3$ (2), IV (0,5), V (0,02), порошок Mn (0,01), полученную смесь высаживают из водн. р-ра добавлением $MgSO_4$ (10), $MgCl_2$ (3), $ZnCl_2$ (2), $MnCl_2$ (1). 2. К смеси из I (33), II или III (33) (2), $MnCl_2$ (1). 2. К смеси из I (33), II или III (33) и К- ЖС (33) при перемешивании добавляют $MgCO_3$ (5), IV (0,5), $ZnCO_3$ (0,2), V (0,02). Золь высаживают из водн. р-ра добавлением $CaSO_4$ (5), $MnSO_4$ (5), $MgCl_2$ (3), $ZnCl_2$ (2). 3. К I (100), содержащему 40—50% воды, при перемешивании добавляют $MgCO_3$ (5), IV (0,5), $ZnCO_3$ (0,2), V (0,02). Золь высаживают из водн. р-ра добавлением $CaSO_4$ (12), $MnSO_4$ (5), $MgCl_2$ (3) и $ZnCl_2$ (2). Ю. Б.

33070 П. Получение ценных физиологически активных для растений ксерогелей. Зейферт (Verfahren zur Herstellung von pflanzenphysiologisch wertvollen Xerogelen. Seifert Ernst). Пат. ФРГ 922352, 13.01.55

Физиологически активные ксерогели получают с предварительным, одновременным или последующим добавлением солей металлов (в последнем случае соли металлов не входят в состав ксерогеля). Примеры (в скобках указаны кол-ва в-в в вес. ч.). 1. Морской ил (I) (100), содержащий 35—40% воды, выделяется в виде ксерогеля добавлением 36% $CaSO_4$. Получают воздушносухой продукт, к которому добавляют $MnCO_3$ (2,5), $ZnCO_3$ (1,25). 2. I (100), содержащий ≈50% воды, тщательно смешивается с $MgCO_3$ (5), $MnCO_3$ (2,5), $ZnCO_3$ (1,25). Из смеси ксерогель выделяют добавлением при перемешивании 36% $CaSO_4$. 3. I (100), содержащий 40—50% воды, основательно перемешивают с $MgCO_3$ (10). Из смеси выделяют ксерогель добавлением в водн. р-ре $MnSO_4$ (1,5), $MnCl_2$ (0,5), $MnCO_3$ (0,5), $ZnSO_4$ (1,25), $CuSO_4$ (0,25), $CoSO_4$ (0,10). 4. Вылежавшийся I (70) суспендируют в калиевом жидком стекле (КЖС) (30) и выделяют в виде ксерогеля добавлением водн. р-ра смеси солей: $MnSO_4$ (1,5), $MnCl_2$ (0,5), $MnCO_3$ (0,5), $ZnCO_3$ (1,25), $MgSO_4$ (7), $MgCl_2$ (3,5). Смесь вылежавшегося I (35) и нижнего слоя болотной почвы (35) суспендируют в КЖС (30) и золь высаживают добавлением водн. р-ра смеси солей, указанных в примере 4. Ю. Б.

См. также: Родентициды; синтез 32460; механизм действия 11026Бх. Инсектициды: анализ 32842; произ-во 33616—33619; синергисты 32486; механизм действия 10394Бх. Бактерициды и фунгициды: произ-во 33634; обеззараж. воды 33350, 33356, 33385; мыла 34321, 34322; 10578Бх; составы 33866, 33867; изучение действия 10574—10576Бх. Регуляторы роста: физ.-хим. св-ва 10709Бх; действие на растения, 10708Бх, 10710Бх, 10713—10716Бх; строение и действие 10711Бх; превращение в растениях 10712Бх

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

33071. Изготовление пластин для аккумуляторов из отходов. （利用廢 製造蓄電池極片），電世界, Дянь шицзе, 1953, 6, № 12, 425 (кит.)

33072. Электрический способ производства поваренной соли в сочетании с промывкой на песчаном фильтре. Цудзи, Такацука （砂層貫流を併用せる電氣製鹽方式について． 辻節三，高塚龍吉），電氣試驗所彙報, Дэнки сикэнсё ихо, Bull. Electrotechn. Lab., 1954, 18, № 1, 33—42, 43 (япон.; рез. англ.)

Спроектирован и испытан электрич. способ произ-ва NaCl в сочетании с промывкой на песчаном фильтре. Установлено, что коэфф. мощности в процессе всегда составлял 100% и что уд. вес водн. р-ра NaCl изменялся в зависимости от т-ры. Составлен график зависимостей между т-рой, конц-ией и уд. весом водн. р-ра; выяснены данные для проектирования процесса. А. И.

33073. Сульфит натрия из жидкого электролитического каустика. Система: сульфит натрия — хлорид натрия — вода. Коби, Хеллуиг (Sodium sulfite from caustic cell liquor. Sodium sulfite — sodium chloride — water system. Kobe Kenneth A., Hellwig Katherine C.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 6, 1116—1121 (англ.)

В процессе электролиза NaCl (I) может быть получен Na_2SO_3 (II), если в р-р щел. ячейки пропустить SO_2, при этом образуется трехкомпонентная система: NaCl — Na_2SO_3— H_2O. Приведены изотермы совместной растворимости II и I при т-рах 0—100°. Предложено 3 способа выделения сульфита из р-ра: 1) выпаривание р-ра с выделением 90—93% чистого II (при дальнейшем упаривании начинает кристаллизоваться I); 2) охлаждение р-ра до 0° с выделением 76—83% полученного сульфита в виде $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$; 3) выделение сульфита насыщением р-ра I при 100°, при этом выделяется до 86% сульфита. Перед возвращением р-ра на электролиз оставшийся II удаляют переводом его в сульфат (аэрацией) с выделением последнего в виде $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ при 0° или же обработкой р-ра известью с образованием труднорастворимого $CaSO_3$. Е. Р.

33074. Анодное растворение ферромарганца в растворах фосфорнокислых солей натрия и калия. Агладзе Р. И., Гдзелишвили М. Я., Сообщ. АН ГрузССР, 1955, 16, № 7, 531—538

Описан процесс анодного растворения ферромарганца в р-рах Na_2HPO_4, $KHPO_4$ и K_3PO_4. Установлены оптимальные условия ведения процесса. Выход $NaMnO_4$ составляет 37—45% по току, 70—80% по продукту при расходе электроэнергии 18—25 *квт-ч/кг* $NaMnO_4$; выход $KMnO_4$ — 36—40% по току, 60—90% по продукту при расходе электроэнергии 14—19 *квт-ч/кг* $KMnO_4$ для р-ра K_2HPO_4 и соответственно 37—43%, 96% при расходе 13 *квт-ч/кг* $KMnO_4$ для р-ра K_3PO_4. Д. Г.

33075. Извлечение алмазов из изношенных буровых коронок электролитическим путем. Бенфилд, Строн (Elektrolytische Rückgewinnung von Diamanten aus gebruchten Bohrkronen. Benfield D. A., Strachan K. A. G.), Metalloberfläche, 1955, 10, № 1, 1—4 (нем.); Industr. Diamond Rev., 1955, 15, № 178, 165—168; 179, 188—191 (англ.) См. РЖХим, 1956, 1425.

33076. Успехи гальванотехники. Кутцельнигг (Fortschritte der Galvanotechnik. Kutzelnigg Artur), Werkstoffe und Korrosion, 1955, 6, № 12, 577—580 (нем.; рез. англ., франц.)

33077. Перспективы развития гальванотехники в Германской Демократической Республике. Буркхардт (Perspektiven der Galvanotechnik in der Deutschen Demokratischen Republik. Burkhardt W.), Technik, 1955, 10, N 11, 681—688, № 12, 731—734 (нем.)

33078. Гальваностегия в Западной Германии. Часть I. Пиннер (Electroplating in Western Germany. Part I. Pinner Robert), Electroplat. and Metal Finish, 1955, 8, № 4, 131—135 (англ.)

33079. «Универсальная паста» для полировки металлов. Буркарт, Хербст (Die «Universalpolierpaste». Burkart W., Herbst G.), Metalloberfläche, 1955, 9, № 9, B129—B132 (нем.)

Для полировки неблагородных металлов широко применяется глинозем в виде паст. В результате проведенных электронномикроскопич. и рентгеновских исследований испытания различных сортов глино-

зема при помощи спец. аппаратуры найдена возможность подбора рациональных составов паст в зависимости от их назначения. С. И.

33080. Обработка поверхности и отделка легких металлов. Часть 10. Уэрник, Пиннер (Surface treatment and finishing of light metals: Part 10. Wernick S., Pinner R.), Sheet Metal Inds, 1955, **32**, № 333, 35—41 (англ.)

Рассматриваются механич., хим. и электрохим. способы подготовки поверхности перед нанесением гальванич. покрытий. Для получения шероховатой поверхности, обладающей высокими адгезионными свойствами, литье под давлением из Al-сплавов протравливают в течение 15—30 сек. при 20—30° в р-ре, содержащем (в об. ч.). HNO_3 3 (уд. в. 1,42) и HF 1 (50%-ная к-та). Хим. обработку деформируемых сплавов проводят при 37° в течение 15—30 сек. в р-ре, содержащем (в *л*): HCl (к-та уд. в. 1,18) 1,7; H_2O 3,4, $MnSO_4 \cdot 2H_2O$ 14,17 *г*. С целью устранения осаждения на Al-поверхности $Al(OH)_3$ или основных солей Al применяют р-р с содержанием 50 *г* декстрина, 150 *мл* H_2O и трихлоруксусной к-ты до 1 *л*. Т-ра р-ра 95°, продолжительность обработки 1—2 мин. Анодирование Al, имеющее своей целью создание пористого подслоя под гальванич. покрытия, осуществляется в 25—30%-ном р-ре H_3PO_4 при 25°, D_a 1,1—2,2 *а/дм²*, напряжении 30—60 *в* в течение 10 мин. Толщина образующегося покрытия равна 3 μ. Гальванопокрытие Cu проводят в пирофосфатном электролите при pH 7. Для хим. оксидации Al применяют р-р, содержащий $K_2Cr_2O_7$ и Na_2CO_3. Образующиеся при 90° покрытия после промывки стравливают в конц. р-ре HNO_3, затем изделия снова промывают и переносят в электролит для никелирования. Часть 9 см. РЖХим, 1955, 42074. Е. З.

33081. Обработка поверхности и отделка легких металлов. Часть 10. Уэрник (Surface treatment and finishing of light metals: Part 10. Wernick S.), Sheet Metal Inds., 1955, **32**, № 334, 113—121 (англ.)

Обзор по вопросу подготовки поверхности Al и Al-сплавов в цинкатной ванне перед нанесением гальванич. покрытий. Библ. 26 назв. Е. З.

33082. Травление изделий из Al. Иванов (Байцване на алуминиеви изделия. Иванов Ив.), Лека промышленост, 1954, **3**, № 12, 20—21 (болг.)

33083. Анодирование Al.— (Anodising of aluminium-recent advances.—), Light Metals, 1955, **18**, № 204, 91—93 (англ.)

33084. Твердое анодирование Al. Диккинсон (Heavy oxide coating for aluminum. Dickinson Thomas A.), Mater. and Methods, 1955, **41**, № 2, 132—133 (англ.)

33085. Твердое анодирование Al-сплавов.— (Hard anodizing of aluminium alloys.—), Machinery (London), 1954, **84**, № 2162, 865—866 (англ.)

33086. Отделка металлических рефлекторов. Хейер (Metal reflector finishing. Heyer E. B.), Proc. Amer. Electroplaters' Soc., 1954, **41**, 76—78 (англ.)

Описаны способы отделки Al-рефлекторов (травление и электрополировка). М. М.

33087. Защита Mg хроматными пленками.— (Chromate coating that protects magnesium.—), Canad. Mach. and Manufact. News, 1955, **66**, № 10, 127 (англ.)

В результате обработки переменным током Mg в водн. р-ре, содержащем NaOH или KOH и соответствующий хромат, при 65—70°, $D = 8—14$ *а/дм²* и напряжении 10—12 *в* образуется пленка толщиной 0,025—0,05 *мм*. Время обработки 20—40 мин. Покрытие образуется на электродах и в основном представляет продукт р-ции между электродом и компонентами р-ра. Я. Л.

33088. Скошенное сечение поверхности подкладки и основного металла. Влияние физических свойств и механической обработки основного металла на процесс электроосаждения.— (Taper sectioning of basis metal surfaces and electrodeposits. The influence of the physical metallurgy and mechanical processing of the basis metal on electroplating.—), AES Res. Rept., 1955, № 30, 4—8, 9—28 (англ.)

Обзор. См. также РЖХим, 1955, 55689. З. С.

33089. Электрохимическое осаждение золотых покрытий повышенной твердости. Федотьев Н. П., Вячеславов П. М., Остроумова Н. М., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1955, вып. 33, 3—12

Исследовалось влияние добавок Co на твердость Au-покрытий, осажденных в электролите, содержащем в качестве основных компонентов (в *г/л*): Au (в пересчете на металл) 4, KCN (общий) 16. Co вводился в виде комплексной цианистой соли $K_3Co(CN)_6$. Применялись латунные катоды и платиновые аноды. При т-ре электролита 70° оптимальная конц-ия Co, давшая повышение микротвердости (М) покрытия ≈ на 90%, равнялась 12 *г/л*. Максимум твердости отвечал *D*-2 *а/дм²*. С изменением т-ры электролита М покрытий почти не менялась. При конц-ии Co 10 *г/л* с повышением содержания в электролите Au от 1 до 4 *г/л* М покрытий понижалась. Увеличение содержания в электролите KCN вплоть до 60 *г/л* не приводило к изменению М. По мере возрастания содержания K_2CO_3 от 47 до 114 *г/л* М убывала по прямолинейной зависимости. Покрытия, полученные в электролите, содержащем Co, обладали в три раза более высокой износостойкостью, чем в случае обычного электролита. При повышении т-ры ванны от 18 до 70° выход по току возрастал с 8 до ≈21%. С увеличением конц-ии KCN или K_2CO_3 выход по току понижался. Хим. анализ не обнаружил присутствия Co в покрытии. Рентгеноструктурный анализ установил, что при добавлении к электролиту ионов Co происходит уменьшение размера зерен покрытия до $\approx 10^{-5}$ *см* по сравнению с 10^{-4} *см* в случае отсутствия Co, чем объясняется повышение твердости покрытия. Так как ионный комплекс Co устойчив, то выделения Co при электролизе не происходит. Предполагается, что адсорбированный на катоде комплексный ион Co лишь деформируется в электрич. поле и, образуя диполь, затрудняет разряд ионов Au, что приводит к образованию новых центров кристаллизации и уменьшению размера кристаллитов покрытия. Е. З.

33090. Родирование.— (Praktische Anleitung zur Rhodium-plattierung.—), Techn. Rundschau, 1955, **47**, № 48, 15 (нем.)

Описаны электролиты для родирования и методы подготовки поверхности. Я. Л.

33091. Способ покрытия металлов с использованием переменного тока низкой частоты. Томоно, (低サイクル交流光澤メッキ法, 友野理平), 金屬, Киндзоку, Metals, 1954, **24**, № 3, 186—190 (япон.)

Описан способ и результаты осаждения Cu-покрытий из цианистых и кислых электролитов с использованием переменного тока низкой частоты 1,25—10 *гц*. Электролиз производился постоянным током, который периодически заменялся на переменный. Источником постоянного и переменного тока служил щеточный коллекторный генератор. Особенность способа заключается в том, что смена постоянного тока на переменный происходит без перерыва электролиза. Такой способ ведения электролиза дает блестящие сглаженные осадки Cu. Интервалы наложения переменного тока не отличаются от тех, что применяются при электролизе реверсированным током, но доля обратного растворения металла при этом меньше, так как ток меняет свое

амплитуду. Это увеличивает толщину осадка при одинаковом времени электролиза по сравнению с реверсированным током. Оптимальные результаты в цианистом электролите получаются при $D = 3-7$ *а/дм²*, а при более низкой — хуже. Качество осадков ухудшалось от присутствия SO_4'', Pb, Fe, избытка Zn, Cr^{6+} и кремневой к-ты. При введении в электролит 0,7 *г/л* Zn и 3—10 *г/л* KCNS качество Cu-осадков улучшалось. З. С.

33092. Меднение зеркал. Харач (Copperplating of mirrors by the galvanic method. Haracz Edward F.), Glass Digest, 1954, **33**, № 7, 44, 46, 74, 75 (англ.)

Предлагается наносить Cu-покрытия на Ag-слой зеркала из обычного Cu-электролита без применения внешнего источника тока. Cu осаждается за счет работы гальванич. пары, образованной Ag-слоем зеркала и анодом из Zn, Cr, Fe или Cd, помещенного в диафрагму. В. П.

33093. Структура цинковых покрытий на основе электрохимического растворения. Кац (Struktur von Zinküberzügen auf Grund elektrochemischer Ablösung. Katz Walter), Arch. Eisenhüttenwesen, 1954, **25**, № 7/8, 307—314 (нем.)

Приводятся результаты определения структуры и толщины Zn-покрытий, полученные методом электрохим. растворения (ЭР) и снятия кривых «потенциал (П) — время (В)». Исследовались слои горячего цинкования (жести, труб, проволок), диффузного отжига и шерардизации. Кривые П—В дают следующие значения потенциалов растворения отдельных фаз (отнесенных к водородному электроду): η 730 *мв*, ξ 600 *мв*, «палисадный» слой — 550 *мв*, компактный δ_1 500—450 *мв*, $\delta_1 + \Gamma$ 400—180 *мв*, Γ 200 *мв*, Fe 180—120 *мв*. Значения толщины отдельных фаз, полученные из кривых П—В, хорошо совпадают с результатами металлографич. измерений. Метод ЭР свободен от недостатков «пробы Приса» (РЖХим, 1954, 20525) и оказывается особенно пригодным для определения толщины тонких (порядка нескольких μ) покрытий. Л. У.

33094. Производство изделий методом литья под давлением в Америке.— (The american die casting industry.—), Mod. Metals, 1953, **9**, № 8, 62, 64, 66—68 (англ.)

Описана технология нанесения гальванич. покрытий на изделия из Zn-сплава, полученные методом литья под давлением. Предварительное обезжиривание производится в щел. р-ре с эмульгатором при 70° под слоем керосина сначала погружением, а затем обрызгиванием. Для удаления керосина, который предотвращает высыхание отливок между отдельными операциями, применяют мыльный р-р. После этого изделия поступают в автоматы, где проходят следующие операции. а) анодное обезжиривание в слабощел. р-ре при 70—80°; б) декапирование H_2SO_4 0,5—5%; в) меднение из цианистого р-ра; в) блестящее никелирование в электролите с органич. добавками, Ni-покрытия обычно активируются перед хромированием в слабом р-ре HF. С целью экономии Ni используются цветные и бесцветные эмалевые покрытия горячей сушки (115—135°). Л. И.

33095. Влияние технологических факторов на внутренние напряжения в никелевых покрытиях. Рыкова А. В., Исслед. коррозии металлов под напряжением. Машгиз, 1953, 85—92

33096. Никелирование металлических изделий.— (Le rechargement des pièces métalliques usées par dépôt électrolytique de nickel.—), Mach. mod., 1955, **49**, № 558, 67—73 (франц.)

33097. Структура электролитических хромовых покрытий. Жмихорский (Struktura elektrolitycznie osadzonych warstw chromu. Żmihorski Edward), Przegl. mech., 1954, **13**, № 3, 78—81 (польск.)

Обзор. Рассмотрены основные факторы, характеризующие структуру хромовых покрытий. Библ. 13 назв. В. Л.

33098. Современное гальванопокрытие массовых деталей. Часть II. Нейман (Moderne Massengalvanisierung. Teil II. Neumann A.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1955, **46**, № 1, 1—11 (нем.)

Описаны методы нанесения гальванопокрытий на массовые детали (никелирование, хромирование, латунирование). Часть I см. РЖХим, 1955, 19347. В. З.

33099. Электроосаждение сплавов Sn-Zn. I. Англс (Tin-zinc alloy electroplating. 1—Modern applications. Angles R. M.), Electroplat. and Metal Finish, 1954, **7**, № 12, 450—453, 457 (англ.)

Электроосаждение сплавов, содержащих ~75% Sn и 25% Zn, производится в ванне состава (в *г/л*): Sn 25—30, Zn 2,5—3,5, $NaOH_{общ}$ 27—30, $NaOH_{своб}$ 4—6; при т-ре 65°, $D_k=1-3$ *а/дм²*, $D_a = 0,75-1,5$ *а/дм²*. Аноды — сплав 75% Sn + 25% Zn; примеси $<0,25\%$, Pb $< 0,075\%$. Описаны методы контроля электролита, определение толщины и состава покрытий. Я. Л.

33100. Электролитическое осаждение сплавов Mo из водных растворов. Эрнст, Амли, Холт (Electrodeposition of molydenum alloys from aqueous solutions. Ernst D. W., Amlie R. F., Holt M. L.), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 8, 461—469 (англ.)

Электроосаждение сплавов Mo велось из р-ров состава (в *моль/г*): $MeSO_4$ 0,3, где Me—Ni, Co или Fe, лимоннокислый Na 0,3. Na_2MoO_4 до 0,2; NH_4OH до pH 10,5, *D* 1—20 *а/дм²*, при т-рах 30, 55 и 70°. Найдено, что максим. кол-во Mo в сплаве зависит от соосаждаемого металла и равно: в сплаве с Ni 20, с Co 40, с Fe 50%. Катодный выход по току 75—85% для Ni-Mo, 50—60% для Co-Mo и 10—20% для Fe-Mo. Исследовано влияние pH, конц-ии солей, т-ры и $D_к$ на выход по току и состав сплавов. Полученные осадки имели металлич. вид, Ni-Mo и Co-Mo при определенных условиях были блестящими, но с большим кол-вом трещин. Сцепление с основой хорошее, за исключением сцепления на стальных прутках и латунных трубках. П. О.

33101. Испытания на пористость электролитических осадков, нанесенных на поверхность изделий из литого цинка. Лутвак (A porosity test for electrodeposits on zinc-base die-castings. Lutwak H. K.), Trans. Inst. Metal Finish., 1952—1953, **29**, 349—354 (англ.)

См. РЖХим, 1955, 43538.

33102. Новый процесс нанесения гальванопокрытий. Пиддингтон (New plating process comes to Canada. Piddington L. W.), Canad. Metals, 1955, **18**, № 8, 24—26 (англ.)

Описан процесс нанесения гальванич. покрытий на отдельные участки деталей путем натирания их тампоном, пропитанным электролитом. Е. З.

33103. Новые выпрямители, применяемые при нанесении гальванических покрытий и анодировании.— (New rectifier equipment for plating and anodising.—), Metallurgia, 1954, **50**, № 302, 287—288 (англ.)

33104. Механизация процессов гальванопокрытий. Силман (The mechanization of electroplating processes. Silman H.), Trans. Inst. Metal Finish., 1952—1953, **29**, 244—254, Dis. 255—259 (англ.)

См. РЖХим, 1954, 24109.

33105. Автоматическое устройство для нанесения металлических покрытий с обеспечением выбора ячеек. Дойл (Automatic plating installation with

provision for cell selection. D o y l e T. J.), Machinery (London), 1955, 86, № 2221, 1279—1286 (англ.)

33106. Реакция между ангидридом угольной кислоты и парообразным натрием в ваннах для электролиза окиси алюминия. Ш а д и н г е р (Reazione fra anidride carbonica e nebbia metallica nelle celle di elettrolisi dell'allumina. S c h a d i n g e r R.), Alluminio, 1953, **22**, № 6, 691—697 (итал.)

Обычно принимают, что в процессе электролиза Al_2O_3 имеет место р-ция: $2\ Al_2O_3 + 3C \rightarrow 4Al + 3CO_2$; в дальнейшем это CO_2 восстанавливается до CO за счет C анода по р-ции: $CO_2 + C \rightarrow 2CO$. Однако в производственных условиях выход Al по току лежит в пределах 85—90%. Для объяснения этого отклонения автор выдвигает гипотезу, что часть Al, восстановившегося по первой р-ции на катоде, в дальнейшем вновь окисляется за счет Na_2O по р-ции $4Al + 6Na_2O \rightarrow 2\ Al_2O_3 + 12Na$. Получившийся на катоде Na в парообразном состоянии распространяется по всей ванне и восстанавливает на аноде CO_2 до CO по р-ции: $6CO_2 + 12Na \rightarrow 6Na_2O + 6CO$. Таким образом, имеет место как бы итоговая р-ция: $4Al + 6CO_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + 6CO$. Анализы состава газов у анодов и лабораторные опыты подтвердили, что CO_2 восстанавливается до CO не за счет C анода, а за счет парообразного Na, рассеянного в электролитной ванне. CO_2 может также восстанавливаться аморфным C, находящимся в электролите. Н. Д.

33107. Электроосаждение Ti на черные металлы. С а й б е р т, С т е й н б е р т (Electrodeposition of titanium on base metals. S i b e r t M. E., S t e i n b e r g M. A.), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 11, 641—647 (англ.)

Описано электроосаждение слоя Ti толщиной 0,025—0,076 *мм* на сталь из расплава $NaCl + K_2TiF_6$ (5—25% K_2TiF_6). Могут применяться LiCl или KCl. T-ра 950°, напряжение 3—6 *в*, $D_к = 50—500$ *а/дм*^{2}, катоды — графит или сталь, электролиз ведется в атмосфере аргона. Максим. толщина слоя Ti 0,127 *мм*. Описаны методы подготовки катода перед покрытием, строение образующегося осадка и его механич. свойства. Приводятся результаты коррозионных испытаний. Я. Л.

33108 К. Общая химическая технология. т. 5. Технология электрохимических производств. В о л ь ф к о в и ч, Е г о р о в, Э п ш т е й н. Перев. с русс. (Všeobecná chemicka technologie. V o l f k o v i č S. I., J e g o r o v A. P., E p š t e j n D. A. Sv. 5. Technologie elektrochemických vyrob., J e g o r o v A. P. Z. ruš. Praha, SNTL, 1954, 91 [2] s., il., 7, 80 K s) (чеш.)

33109 К. История развития производства аккумуляторов. П е ш т и (Galyáneleniek és akkumulátorok fejlödése. P e s t y L á s z l ó, Budapest, 1954 (1955), 116b., 22 ft) (венг.)

33110 Д. Исследование в области отделки металлических поверхностей, специально никеля, электрохимическими способами. П а н ч у к И. Э. Автореф. дисс. канд. хим. н., Черновицк. ун-т. Черновицы, 1955

33111 П. Электрические аккумуляторы. (Electric storage batteries) [Dry Accumulator Co., Ltd]. Англ. пат. 728719. 27.04.55 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 8, 339 (англ.)]

Патентуется аккумулятор с сепаратором из кислотостойкого минер. материала (напр., инфузорной земли), загущенного добавкой до 5% подвулканизованного латекса; блок пластин и сепараторов перед вставкой в сосуд сжимается на ~10% первоначальной толщины, что удерживает активный материал в пластинах. В. Л.

33112 П. Конструкция крышки аккумулятора. Л а ф л и н (Cover construction for storage batteries. L a u g h l i n C l a y t o n A.) Northwest Plastics, Inc.]. Пат. США, 2716147, 23.09.55

Патентуется конструкция крышки аккумуляторного сосуда, обеспечивающая уплотнение заливочного отверстия. В. Л.

33113 П. Процесс регенерации хлора. Л о у, Р о б е р т с (Oxidation and chlorine recovery process. L o w F r a n k S., R o b e r t s C h a r l e s P.) [Food Machinery and Chemical Corp.]. Пат. США 2666024, 12.01.54

Патентуется процесс регенерации хлора из HCl, присутствующего в отработанном электролите хлорной ванны, содержащем HCl и хлорид поливалентного металла, частично восстановленного в низшую степень окисления. Отработанный электролит переводится в спец. аппарат (СА), где окисляется кислородсодержащими газами с образованием воды и ионов металла более высокой валентности. Отходящие из СА газы, содержащие HCl, осушаются. Электролит выводится из СА, охлаждается, сорбирует HCl из отходящих газов и, после добавления HCl в кол-ве, эквивалентном окисленному в СА, возвращается в хлорные ванны. Г. В.

33114 П. Процесс электродиалитического выделения солей и кислот из растворов. Б ё ш (Process for the electrodialytical separation of salts and acids out of solutions. B o e s c h A d o l f). Канад. пат. 495305, 18.08.53.

Патентуется процесс выделения солей и к-т из р-ров с помощью электродиализа, осуществляемого в комплекте связанных между собой рабочих ячеек, ограниченных диафрагмами, с расположенными между ними ячейками для промывочной воды. На обоих концах комплекта расположены ячейки, имеющие электроды. Регулировка потока промывочной воды исключает возможность заметного перехода ионов от одной ячейки к другой; ионы, попадающие из рабочих ячеек в расположенные рядом ячейки для промывочной воды, увлекаются водяным потоком. Направление электрич. тока периодически или через равные промежутки времени реверсируется, причем это реверсирование может осуществляться автоматически спец. синхронизирующим устройством, отрегулированным на требуемое значение. Я. Л.

33115 П. Электродиализ жидкостей, содержащих хлорид. —(Electrodialysis of chloride-containing liquids) [Nederlandse Central Organisatie voor Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek]. Англ. пат. 700542, 2.12.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 3, 216 (англ.)]

Коррозия диафрагмы в омывающем потоке жидкости предупреждается пропусканием воздуха через эту жидкость, причем pH в диализате поддерживается <7. К диализату добавляется небольшое кол-во Na_2SO_3 или SO_2 и содержание активного хлора поддерживается менее 10 *мг/л*. З. Л.

33116 П. Электродиализатор с гибкой диафрагмой. — (Electrodialysis apparatus with anode, dialysate, and cathode compartments, separated from each other by flexible membranes) [Nederlandse Centrale Organisatie voor Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek]. Англ. пат. 701466, 23.12.53 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, part 1, 316 (англ.)]

Патентуется диализатор с электродами и диафрагмой цилиндрич. формы, расположенными концентрически. Один электрод отделен от диафрагмы слоем движущейся жидкости толщиной 5—10 *мм*. Диафрагма, испытывающая изнутри давление, снабжена снаружи арматурой в виде нитей из поливинилиденхлорида или его полимера с винилхлоридом. З. Л.

33117 П. Электролитическое рафинирование сурьмы. Нили (Electrolytic refining of antimony. Neely John F.). Пат. США 2713555, 19.07.55

Патентуется способ электролитич. рафинирования Sb, находящейся в стибните, заключающийся в растворении Sb с помощью NaOH, отфильтровывании нерастворившейся руды и отходов, слива фильтрованного р-ра и осаждения из него Sb путем непрерывного пропускания этого р-ра в качестве электролита через множество рядом расположенных ячеек, сообщающихся между собой через небольшие отверстия. Ячейки ограничены съемными, параллельно расположенными железными плитами; одна из концевых плит, через которую поступает р-р, служит анодом, противоположная— катодом. Электролиз проводится при атмосферном давлении. Я. Л.

33118 П. Способ нанесения на поверхность циркония прочносцепленных гальванических покрытий. Бич, Шикнер, Фост (Method of applying adherent electroplates to zirconium surfaces. Beach John G., Schickner William C., Faust Charles L.) [United States of America as represented by the United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2711389, 21.06.55

Водный р-р для травления Zr содержит (в *моль/л*): NH_4F 0,44—1,32, HF 0,44—0,88, 0,25—1% алифатич. амина, имеющего ф-лу $C_nH_{2n+1}NH_2$, где $n = 12—18$. Отношение $NH_4F/HF = 1—3$. Е. З.

33119 П. Рециркуляция отходящего травильного раствора. Барнс (Recirculation of waste pickle liquor. Barnes Roger Ray) [Bethlehem Steel Co.]. Пат. США 2697050, 14.12.54

Патентуется процесс травления металла при непрерывном пропускании травильного р-ра через продольную травильную ванну. Обеспечивается равномерный нагрев ванны, непрерывная ненаправленная циклич. рециркуляция травильного р-ра с помощью трубы, соединяющей между собой оба конца ванны, а также хороший контакт погружаемого металла с травильным р-ром. Я. Л.

33120 П. Неэлектролитический метод изготовления биметаллического офсетного состава для гальванического покрытия медью. Кантровиц, Йелмгрен (Nonelectrolytic method for making bimetallic offset printing copper plating composition and method of plating. Kantrowitz Morris S., Yelmgren Alden E.). Пат. США 2703295, 1.03.55

Состав представляет водн. р-р, содержащий (в %): NH_4OH 2—5, $CuSO_4$ 5—10, пирогаллола 4—6. М. Г.

33121 П. Способ электролитического осаждения металла и устройство аппаратуры для его проведения. — (Fremgangsmåde ved elektrolytisk udfaeidning af metal og anordning ved apparater til udøvelse af fremgangsmåden) [Laur. Knudsen Mekanisk Etablissement, Aktieselskab.]. Дат. пат. 78287, 18.10.54

Описан способ электролитич. осаждения металла, в частности Ag, на изделии в потоке электролита, направленном на него в виде одной или нескольких струй, действующих выше уровня поверхности р-ра. Электролитич. ячейка состоит из 2 камер. В 1-й из них, заполненной электролитом, находится анод, активная поверхность которого во много раз превышает поверхность катода. Эта камера соединена с другой одним или несколькими отверстиями или соплами. Катод, в качестве которого служит изделие, прижат снаружи 2-й камеры к конич. отверстию в стенке и располагается против сопел таким образом, чтобы струя электролита непосредственно на него направлялась. Стекающий в катодное пространство электролит вновь перекачивается в 1-ю камеру. Электролит может содержать до 4% и более Ag. При перемене направления тока на катоде происходит микрополировка. Преимущества метода: возможность применения высокой *D* порядка ~300 *ма/см²*. М. Г.

33122 П. Способ нанесения гальванопокрытия. Рейндл, Пранс (Method of electroplating. Reindl Harold J., Prance Stanley R.) [General Motors Corp.]. Пат. США 2683112, 6.07.54

Патентуется способ нанесения гальванич. покрытия на рулевое колесо, изготовленное из пластмассы и состоящее из металлич. сердцевины и части обода, соединенной металлич. спицами со ступицей который предусматривает установку ряда металлич. штырей, проходящих через пластмассу в сердечник, и окраску поверхности пластмассы электропроводной краской (К), которая соединяет обнаженные концы металлич. спиц и соединяет сердечник с одним полюсом источника тока. С целью получения гладкого декоративного покрытия электроосаждение металлич. покрытия осуществляют как на пластмассе, так и на концах металлич. спиц. Е. З.

33123 П. Анододержатель. Фёрстер (Anodenträger. Förster Georg) [Adam Opel A.—G.]. Пат. ФРГ 934263, 13.10.55

Анододержатель состоит из токопроводящего кронштейна (К), покрытого коррозионнозащитным слоем, в нижней части которого крепится проходящий сквозь анод (А) резьбовой шкворень (Ш), имеющий лыску в верхней части крепления А для лучшей передачи тока к А. Токоподводящая шина закрепляется в верхней части К болтом. Для крепления на Ш А в последнем имеется отверстие, с обеих сторон которого помещаются резиновые шайбы. На К выше уровня электролита имеются крюки для крепления анодных чехлов. Подобный анододержатель обеспечивает использование почти всего А, а также быструю и не требующую приспособлений смену отработанных А. В. Ш.

33124 П. Приспособление для перемещения трубы в электролите. Кеннеди (Apparatus for conveying pipe through an electrolyte. Kennedy Frank J.) [National Electric Products Corp.]. Пат. США 2675813, 20.04.54

Патентуется прямолинейный полуавтомат для гальванич. покрытия труб. С. К.

33125 П. Электролитическое осаждение титана. Уэйнер (Electrodeposition of titanium. Wainer Eugene) [Horizons Titanium Corp.]. Пат. США, 2707170, 26.04.55

Электролитич. осаждение Ti в виде грубокристаллич. отложения осуществляют в расплаве солей, состоящих главным образом из галоида, по меньшей мере одного щел. металла, выбранного из группы, состоящей из хлоридов, бромидов и иодидов щел. металлов, и 2—30 вес. % фтортитаната по меньшей мере одного щел. металла. Ti вводится в расплав в виде TiO. Е. З.

См. также: Источники тока 33119, 32120. Электроосаждение металлов 32109, 32819, 33993. Электрохим. произ-ва без выделения металлов 32111, 32114

СИЛИКАТЫ. СТЕКЛО. КЕРАМИКА. ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

33126. Исследования в области химии и технологии силикатов в СССР. Безбородов М. А. (Der Beitrag der russischen und sowjetischen Forscher zur Entwicklung der Chemie und Technologie der Silikate. Besborodow Michail Alexejewitsch), Silikattechnik, 1955, 6, № 12, 501—504, 541 (нем.)

Обзор. Библ. 96 назв. В. Т.

33127. Обзор фарфоровой промышленности Японии и мнение автора по этому вопросу. Тагаи (本邦陶磁器工業の概觀とそれに對する私見. 田賀井秀夫), 化學工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., (Tokyo), 1955, 6, № 8, 693—696 (япон.)

33128. Керамическая промышленность Японии. Нагаи (窯業. 永井彰一郎), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1953, 6, № 10, 506—509 (япон.)

33129. Технический конгресс французского керамического общества в Париже 15—16 июня 1955 года.— (Le congres technique de la Société Francaise de Ceramique. Paris, 15—16 Juin 1955.—), Ind. céram., 1955, № 466, 169—173 (франц.)

Обзорная статья по заслушанным на конгрессе докладам о регистрирующем дилатометре, позволяющем в течение нескольких недель отмечать изменения в размерах материалов в зависимости от т-ры до 1700°, а также об оригинальном методе, позволяющем распознавать происхождение старинных керамик Среднего Востока. С. Т.

33130. Замечания по статье Д. П. Сердюченко «О некоторых вопросах минералогии силикатов». Бетехтин А. Г., Изв. АН СССР, сер. геол., 1953, № 3, 146—147

См. также РЖХим, 1954, 40177.

33131. Электрохимическое изучение расплавленного шлака (2). Определение напряжения разложения систем BaO — SiO_2, CaO — SiO_2 и значений a_{BaO}, a_{CaO}, a_{SiO_2}. Сакагами (熔融スラッグの電氣化學的研究. (II) BaO-SiO系, CaO-SiO_2系分の解電壓測定と a_{BaO}, a_{CaO}, a_{SiO_2}の決定). 坂上六郎), 鐵と鋼, Тэцу то хаганэ, 1953, 39, № 7, 688—697 (япон.)

Используя результаты предыдущего исследования, автор определил напряжения разложения систем BaO — SiO_2, CaO — SiO_2 и дал для них выражения электродных потенциалов через активность соответствующих ионов a_{BaO}, a_{CaO}, a_{SiO_2}. Полученные таким путем значения оказались в удовлетворительном совпадении с величинами, полученными ранее. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 19595. Б. С.-Т.

33132. Современные теории и методы исследования стеклообразного состояния. Пешес (Théories modernes et techniques d'étude de l'état vitreux. Peychès Ivan), Verres et réfract, 1954, 8, № 4, 181—184 (франц.)

Освещаются вопросы природы стеклообразного состояния в-ва и основные условия стеклообразования: структурная решетка, ее деформация, связь Si—O, влияние т-ры на структурную решетку, роль катионов в ней, термич. и хим. разрыв связей, влияние внешних воздействий на изменение структуры решетки. Согласно воззрениям Захариасена элементы A, способные к образованию стекла (из окислов), должны отвечать следующим условиям: каждый атом кислорода связан не более чем с двумя атомами элемента A; образованные атомами кислорода многогранники имеют общие вершины, но не имеют общих ребер и граней; кол-во атомов кислорода вокруг атома элемента A невелико (3 или 4); каждый многогранник имеет не менее трех общих вершин с другими многогранниками. Способностью входить в стеклообразную структуру обладают некоторые ангидриды к-т — окислы металлоидов (B_2O_3, SiO_2, P_2O_5, As_2O_3/As_2O_5, Sb_2O_3/Sb_2O_5) и амфотерны окислы металлов (Al_2O_3, GeO_2, SnO_2, V_2O_5); эти соединения называют структурообразующими и каждое из них (за исключением Al_2O_3) может иметь стеклообразную структуру. Автор рассматривает пределы применения положений Захариасена и выдвигаемые против них возражения. С точки зрения образования сетчатой структуры величины упорядоченных областей решетки не должны превышать 12A. Описаны различные методы исследования стеклообразной структуры (рентгеновский, ИК-, Дебай-Шерера, Рамана) и сопоставлены полученные результаты, а также показано влияние отдельных групп катионов и т-ры на изменение структуры. Проведенные в последнее время опыты при весьма высоких давлениях (до 200 000 *атм*) доказали возможность получения остаточных деформаций в структурной решетке. С. И.

33133. Координационная структура силикатных стекол. Аппен А. А., Стекло и керамика, 1954, № 3, 7—9

Для кристаллич. силикатов характерна координационная решетка: каждый ион симметрично окружен несколькими противоположно заряженными ионами. Кислородное координационное число (КЧ), особенно важное для понимания структуры силикатов, есть число ионов кислорода, окружающих данный катион и находящихся от него на равном или почти равном расстоянии. Si имеет постоянное КЧ 4 и такую же валентность. Характер пространственного расположения координационных полиэдров и КЧ катионов относительно ионов кислорода обусловливают зависимость свойств кристаллич. ионных соединений от их структуры. По энергетич. причинам в стекле может существовать только один способ связи координационных полиэдров — связь через вершины, но не через ребра или грани; это подтверждается рентгеноструктурным анализом. КЧ в стекле могут изменяться, и их изменение должно сопровождаться резким изменением физ.-хим. свойств стекол. Приведен ряд примеров о зависимости свойств стекол от координации катионов различной валентности, а также от замены одних катионов другими. Свойства стекол тесно связаны с их структурой; важнейшими структурными факторами, определяющими свойства стекол, являются степень связности кремнекислородного скелета и координационное состояние катионов. Учение о координации катионов недооценивается при изучении стеклообразных силикатов, хотя образование в стеклах хим. соединений и кристаллитов неизмеримо слабее влияет на свойства стекла, чем изменение координации катионов. Атомная структура стекла характеризуется наличием неупорядоченного катионно-(Si^{4+}, Al^{3+}, B^{3+} и т. п.)-кислородного скелета и координационным принципом расположения ионов (атомов). Теория строения стекла, основанная на кристаллохим. представлениях, позволяет рассчитывать свойства стекла по составу с учетом структуры и предвидеть направление изменения свойств в зависимости от состава. С. И.

33134. Изучение скорости реакций между кремнеземом и другими окислами при различных температурах. Часть I. Скорость реакций в бинарных смесях. Абд-Эль-Монейм Абу-Эль-Азм, Мур (A study of the reaction rates between silica and other oxides at various temperatures. Part I. Reaction rates in binary mixtures. Abd-El-Moneim Abou-El-Azm, Moore H.), J. Soc. Glass Technol., 1953, 37, № 176, 129—154 (англ.)

Изучались скорости р-ций при взаимодействии кремнезема с карбонатами Na, K, Ca, MgO и B_2O_3. В смесях, содержащих эквимолекулярные кол-ва Na_2O и K_2O, р-ции между кремнеземом и содой идут с меньшей скоростью, чем между кремнеземом и поташем при т-рах >900°. В смесях кремнезема и B_2O_3 р-ции идут со скоростью вдвое меньше по сравнению со скоростью р-ций между кремнеземом и содой. В. Г.

33135. Различные свойства гидратированного глинозема VII. Новые модификации глинозема. Фунаки, Симидзу (水酸化アルミニウム並にアルミナの諸性質に關する研究. 第7報. 新しいアルミナの變態について. 舟木好右衛門, 清水義勝) 工業化學雜誌, Когё ка-

гаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc., 1953, **56**, № 2, 53—56 (япон.)

Три типа гидратов Al_2O_3 — гидраргилит (I), диаспор (II) и бемит (III) — нагревались в интервале 800—1300° через каждые 50°. Каждый образец исследован рентгенографически. Было найдено, что γ-Al_2O_3 переходит в α-Al_2O_3 через две промежуточные модификации, названные β_1 и β_2-Al_2O_3. Т-ры превращения, установленные по изменению рентгенограмм, приблизительно совпадают для всех трех гидратов Al_2O_3: $\gamma \rightarrow \beta_1$ при 850°; $\beta_1 \rightarrow \beta_2$ при 1150° для I и II и при 1200° для III, $\beta_2 \rightarrow \alpha$-$Al_2O_3$ при 1300°. Параметры решетки β_1- и β_2-Al_2O_3: 5,54; 2,40; 1,98 и 1,39 А. Предполагается, что кристаллич. решетки β_1- и β_2-Al_2O_3 подобны, несмотря на различие рентгенограмм, т. е. степени кристаллизации. В. Я.

33136. Стекло как полимер. Стевелс (Le verre considéré comme polymère. Stevels J. M.), Verres et refract., 1953, **7**, № 2, 91—104 (франц.)

Принимается, что свойства стекла определяются: 1) характером структурной сетки; 2) природой ионов-модификаторов; 3) взаимодействием между этими ионами и сеткой. Для характеристики стекла вводятся величины: R — отношение числа ионов кислорода в стекле к числу катионов-образователей сетки; Y — приходящееся в среднем на один кремне-кислородный (или иной) тетраэдр число ионов кислорода, связывающих вершины тетраэдров. Так, для стеклообразного кремнезема R-2, Y-4; для стекла, отвечающего составу $Na_2O \cdot 2SiO_2$, R-2,5, Y 3 и т. д. Эти величины связаны соотношением Y-8 — $2R$. Некоторые свойства стекол не зависят от природы ионов-модификаторов, но определяются главным образом величиной Y. Для практич. стекол Y находился в пределах 4—3. Для таких стекол уд. объем независимо от состава может быть выражен ф-лой $V = V_0/(1 - R\varkappa)$, где V_0 — постоянная величина, χ — некоторый коэфф., который зависит от природы ионов, образующих сетку. Даже силикатные и фосфатные стекла имеют приблизительно одинаковые значения коэфф термич. расширения α при равных значениях Y. Так, для стекол состава $Na_2O \cdot 2SiO_2$ и $P_2O_5 (Y=3)$ α соответственно равно $146 \cdot 10^{-7}$ и $140 \cdot 10^{-7}$; для $Na_2O \cdot SiO_2$ и $Na_2O \cdot P_2O_5$ $(Y=2)$ $\alpha = 220 \cdot 10^{-7}$. Величину Y можно рассматривать как меру полимеризации сетки стекла. По мере уменьшения Y сетка становится все менее разветвленной и при $Y = 2$ она превращается в бесконечные цепочки, «склеиваемые» ионами-модификаторами. Такая слабая сетка неустойчива в термич. отношении и характеризуется малой прочностью. Когда Y становится < 2, цепочки имеют ограниченную длину. Силикатные цепочки, имеющие большую симметрию, обусловливают легкую кристаллизацию стекла при Y, близком 2, несмотря на большую длину цепочек. Фосфаты, не обладающие симметрией, дают стекло вплоть до Y=1,6. Однако, если немного нарушить симметрию кремне-кислородной сетки, что достигается добавлением иных металлич. ионов в систему, то можно получить силикатное стекло при Y=2. Аналогичные многочисленные примеры известны для химии органич. полимеров, где менее симметричные системы менее склонны к кристаллизации. Путем измерения диэлектрич. потерь стекол при высоких частотах в области низких т-р, можно находить «потери деформации» сетки. Эти потери имеют своей причиной смещение некоторых элементов сетки из одного положения в другое. Изучались потери 4 стекол сложных составов (которые не приводятся) при частоте $1{,}5 \cdot 10^6$ *гц*. Потери в области 50—100°K проходят через максимум, положение которого зависит от величины Y стекла. При уменьшении Y максимум сдвигается в сторону больших т-р, а сами потери повышаются. То, что рассматриваемые потери связаны с самой сеткой, подтверждено исследованием плавленого кремнезема и кварца. Плавленый кремнезем обнаруживает аналогичные потери, но при более низких т-рах; кристалл кварца, в котором отсутствуют элементы сетки, могущие смещаться, не обнаруживает деформационных потерь. В. Б.

33137. Стекло как полимер. I. Строение стекла. II. Сходство и различие между стеклами и органическими полимерами. Стевелс (Glas als anorganisch polymeer. I. Netwerken in glazen. II. Overeenkomst en ver schil tussen glazen en organische polymeren. Stevels J. M.), Plastica, 1954, **7**, № 8, 398—403, 418, № 10, 500—505, 520 (голл.; рез. англ., франц., нем.)

33138. Пути научного подхода к оценке новой керамики. Часть 2. Креймерс (Scientific approach to new ceramica. Part 2. Kramers W. J.), Research, 1954, **7**, № 4, 142—151 (англ.)

Указываются условия, требующиеся для получения полупроводников из керамических материалов. В твердых растворах, изменяя состав, можно широко варьировать проводимость. Рассматривается теплопроводность керамики, являющаяся свойством, зависящим от микро- и макроструктуры. Рассматриваются возможности повышения механич. свойств керамических материалов путем введения в керамическую массу металлич. частиц («кермет»). Твердость глинозема или карбида титана можно изменять вводом в их кристаллич. решетку других элементов. В вопросах коррозии керамики отмечается огромная роль поверхности и пористости. Указываются условия повышения устойчивости керамических материалов к коррозии. Библ. 149 назв. Часть 1 см. РЖХим, 1955, 6030. С. Т.

33139. Устойчивость керамики в расплавах легких металлов и их солей. Балкевич В. Л., Кордонская Р. К., Тр. Всес. н.-и. ин-та строит. керамики, 1955, № 10, 170—186

Освещается работа по изучению степени разрушения различных керамич. и огнеупорных материалов в зависимости от длительности воздействия расплава металлич. Na, продуктов его сгорания и расплавов хлоридов щелоч. металлов. Испытания различных образцов в производственных электролитич. ваннах показали, что пропитка материала электролитом зависит главным образом от пористости черепка. Наиболее устойчивыми, несмотря на значительную пропитку черепка электролитом, оказались магнезитовый и хромомагнезитовый кирпичи; наименее устойчивыми — корунд, многошамот, стеклобрус и импортная плита Зойерфест. Промежуточное положение занимают термокислотоупорные плитки Щекинского и Славянского з дов. Исследования в лабор. условиях тигельным и вывароч-ным способами показали: расплавленные электролиты, применяемые при электролизе металлич. Na, не оказывают сильного агрессивного действия на керамич. черепок. Агрессивной средой в этом случае являются продукты сгорания металлич. Na. Наиболее устойчивыми в условиях электролиза металлич. Na являются изделия с плотным черепком, содержащие в своем составе магнезит и карборунд. Д. Ш.

33140. Зависимость вязкости пластичных керамических масс от скорости деформации. Хазе, Петерман (Die Abhängigkeit der Viskosität bildsamer keramischer Massen von der Deformationsgeschwindigkeit. Haase Th., Petermann K.), Silikattechnik, 1955, **6**, № 10, 427—430 (нем.)

Излагаются результаты изучения вязкости 3 различных керамич. масс (фарфоровой, высокопластичной и грубопластичной) с помощью специально сконструированного для этой цели вращающегося вискозиметра с переменной скоростью вращения. Установлено сильное снижение вязкости масс с повышением скорости

приложения деформирующих усилий. Снижение вязкости ведет к устранению «структуривания» масс и, как следствие, к ликвидации дефектов изделий, связанных с этим явлением. С. Т.

33141. Связь формы кристаллов каолинита с размерами частиц и некоторым влиянием на керамические свойства. Кёниг, Лайонс (Correlation of kaolinite crystal shape with particle size and some effects on ceramic behavior. Koenig John H., Lyons S. C.), Ceramic Age, 1955, **66**, № 1, 8, 10—14 (англ.)

Продолжение работы с синтетич. глинами «аякс», имеющими заданное соотношение агрегатов и пластинок каолинита. Приведены результаты определения изменения размеров прессованных и протянутых образцов глин «аякс» и их термич. анализа. Подробно обсуждаются возможности их практич. применения. Отмечается, что применение глин «аякс» позволяет получить керамику с малой усадкой при обжиге, повышенной механич. прочностью, гладкой поверхностью и улучшенными диэлектрич. характеристиками. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 1483. В. Я.

33142. Микрометод определения объемного веса мелкозернистых веществ. Гофман (Mikroverfahren zur Bestimmung des Raumgewichts einkörniger Substanzen. Hoffmann F. G.), Chem. Technik, 1954, **6**, № 2, 80—82 (нем.)

33143. Факторы формирования неконсолидированных пористых сред. Влияние формы частиц и эффекта цементации. Уилли, Грегори (Formation factors of unconsolidated porous media: Influence of particle shape and effect of cementation. Wyllie M. R. J., Gregory A. R.), J. Petrol. Technol., 1953, **5**, № 4, 103—110 (англ.)

Систематическому определению факторов формирования (F) неконсолидированных пористых сред уделено недостаточное внимание, а данные по определению влияния эффекта цементации этих сред на F отсутствуют. Опыты по определению зависимости F от степени пористости сред (Φ) проводились как с телами правильной формы, так и с различными сортами природного кварцевого песка. Употреблялись шары (диам. от 1,3 до 3 *мм*), кубы (3,2×3,2×3,2 *мм*), цилиндры (диам. 3,24, высота 3,2 *мм*), диски (диам. 3,12, высота 0,153 *мм*) и другие тела, изготовленные из стекла и пластмассы. Величина F определялась отношением электросопротивлений стеклянного цилиндра диам. 125 *мм* и высотой 200 *мм*, заполненного только электролитом (0,1 — 0,5 н. KCl) и электролитом и насадкой из испытуемых тел. Φ определялась по разности объемов цилиндра и насадки. Цементация насадок (стеклянные шары диам. 3 *мм* и кварцевый песок) производилась кремнеземом, для чего насадки насыщались гидролизуемым р-ром тетраэтилортосиликата, из которого затем удалялись спирт и вода. В образуемых монолитных стержнях (при условии однородности цементации) определялись F и Φ. Зависимость между F и Φ для неконсолидированных пористых сред представлена в виде прямых линий в логарифмич. координатах для Φ 30—50% и 12,4 — 56%, а для цементированных сред в тех же координатах для Φ 10—40%. Величина F при цементации значительно возрастает. При любой степени пористости при изотропической упаковке насадки F имеет наименьшую величину для тел сферической формы. Зависимость F от степени сферичности тел представлена в координатах F — степень сферичности. Установлено, что ф-ла $F = \Phi^{-1,3}$ пригодна лишь для $0,1 < \Phi < 0,25$ и что для неконсолидированных и искусственно цементированных сред более справедливо ур-ние: $F = C\Phi^{-k}$, где C и k — постоянные величины. Для цементированных сред $C = F_0 \cdot \Phi_0^k$, где F_0 — фактор формирования той же среды до ее цементации, а Φ_0 — ее пористость. Зависимость между C, k и Φ_0 дана графически в координатах C^{-k}. Н. К.

33144. Определение величины зерна. Рейман (Korngrößenbestimmung in der Praxis. Reumann Otto), Glas-Email-Keramo-Technik, 1954, **5**, № 6, 216—221 (нем.)

Описаны способы определения крупности зерен порошкообразных в-в при помощи ситового анализа, прибора для отмучивания и седиментационных приборов. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 29491. Е. А.

33145. Обработка керамических изделий с помощью ультразвука. Диккинсон (Ultrasonic machining of ceramics. Dickinson Thomas A.), Ceramic Age, 1954, **64**, № 4, 15—17, 33 (англ.)

Описана конструкция прибора Cavitron для преобразования тока с частотой, применяемой для радиоустановок в УКВ. Установка имеет стальной сердечник с обмоткой; благодаря магнитострикционному эффекту он сокращается и расширяется 25 000—30 000 раз в 1 сек. Число колебаний преобразователя изменяется в зависимости от акустич. свойств материалов; работа прибора контролируется с помощью электронных приборов. Мощность УКВ-колебаний преобразователя передается с помощью сменного держателя резцам, соединенным с сердечником. Ход резца составляет ~0,076 *мм*. В качестве материала для резцов применяют спец. стали, обработка ведется с помощью абразивных материалов, в частности карбида В. Для подачи абразивного порошка служит спец. питатель. Точность обработки, достигаемая на этой установке, составляет ±0,0127—0,0508 *мм*. Описываемый преобразователь пригоден для обработки стекла, керамики и других твердых материалов, в частности для сверления отверстий различного диаметра и форм, причем одновременно можно производить сверление нескольких отверстий; с его помощью осуществляется также резка особо твердых материалов, как сапфир, кварц, германий, на тонкие пластинки толщиной 0,38 *мм*. Отходы при этих операциях невелики. А. П.

33146. Окраска глиняных материалов после обжига.— (Color of clay products after burning.—), Ceramic Age, 1954, **64**, № 6, 39, 41—42 (англ.)

На глине состава (в %): SiO_2 62,8, Al_2O_3 18,6, Fe_2O_3 7,1, CaO 1,4 и глине состава (в %): SiO_2 41,1, Al_2O_3 16,4, Fe_2O_3 7,1, CaO 16,5 изучено влияние на окраску глин Fe_2O_3, окислов CaO, Al_2O_3, SiO_2 в различных молекулярных соотношениях, причем для упрощения выражения состава молекулы означенных окислов выражаются символами F, C, A и S. Смеси окислов приготовляли совместным осаждением и обжигали в электрич. муфеле при 1000° в течение 30 мин. с выдержкой в 2 часа и охлаждением 3 часа. Разбираются окраски следующих систем: а) Al_2O_3— CaO — Fe_2O_3; б) CaO — Fe_2O_3— SiO_2; в) Al_2O_3— Fe_2O_3— SiO_2; г) CaO — Al_2O_3— Fe_2O_3— SiO_2. На одну молекулу Fe_2O_3 бралось молекул: CaO 1—7, Al_2O_3 1—4 и SiO_2 5—21. Из рассмотрения полученных данных следует, что устойчивую красную краску вызывает сочетание A_4F и добавление к нему S от 3 до 21 молекулы. Одновременное добавление C ведет к образованию красно-коричневых окрасок. При увеличении C до 7 молекул окраски переходят в желто-коричневые. При сочетании C и F окраски становятся серо-фиолетовыми. При добавлении к красножгущейся глине CaO до 16,5% окраски через красно-желтые при 800° переходят при 1050° в желтые. С. Т.

33147. Влияние нагревания на связующую способность глин. Дейвидсон, Уайт (Effect of

heat on clays and its bearing on the «life» of clay bonds. Davidson S., White J.), Foundry Trade J., 1953, 95, № 1929, 235—275 (англ.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 47004.

33148. **Изменение количества связанной воды в глинистых суспензиях при разжижении под действием электролитов. Гальперина М. К., Носова З. А., Чернов В. А.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та строит. керамики, 1955, № 10, 22—55

В целях интенсификации произ-ва керамич. изделий методом литья исследовались колл. свойства литейного шликера и сущность процесса разжижения шликера электролитами. Г. К.

33149. **Комплексный термический анализ силикатов. Келер Э. К.**, Тр. 1-го совещания по термографии. Казань, 1953, М.— Л., Изд-во АН СССР, 1955, 239—249. Выступления, 249

33150. **Синтез и рентгенографическое определение кордиерита. Безносикова А. В., Балкевич В. Л.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та строит. керамики, 1955, № 10, 164—169

Приводятся результаты исследования природного (уральского) и синтетич. кордиерита (каолина 75, 59, песка 7,24 и MgO 17,17). Полученные данные при рентгенографич. анализе рекомендуется использовать для исследования фазового состава образцов, содержащих кордиерит. С. Т.

33151. **Продукты разложения мусковита при температурах между 1000 и 1260°. Сандиус, Бюстрём** (Decomposition products of muscovite at temperatures between 1,000° and 1,260° C. Sundius Nils, Byström Ann Marie), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1953, 52, № 11, 632—642 (англ.)

Образцы мусковита нагревались до 1000, 1100, 1200 и 1260° и подвергались микроскопич. и рентгенографич. анализам. Были исследованы образцы мусковита из Skörtorp (Швеция) и с Урала. Установлено, что при нагревании мусковита до 1100—1200° образуются три основные фазы: стекло, муллит и глинозем. Однако превращения уральского мусковита не идентичны с превращениями шведского. Так, разложение образцов первого происходит при более низкой т-ре. Если же после эти образцы нагреть до 1100°, то по данным рентгенографич. анализа сохраняются следы первоначальной атомарной структуры. Вновь образованные кристаллы в уральских образцах настолько малы, что даже после 6-часового нагревания при 1200° нельзя выделить под микроскопом индивидуальные кристаллы. Наконец, основной составляющей уральского мусковита из γ-Al_2O_3 был не корунд, как в слюде Skörtorp, а θ-Al_2O_3 (полиморфная форма между γ- и α-Al_2O_3). Показатели рефракции обеих слюд имеют подобные значения. Разница в поведении исследованных образцов мусковита объясняется различной природой содержащихся в них примесей. Г. М.

33152. **Помол каолинита. I. Предварительное исследование. Грегг, Хилл, Паркер** (The grinding of kaolinite. I. A preliminary study. Gregg S. J., Hill K. J., Parker T. W.), J. Appl. Chem., 1954, 4, № 11, 631—632 (англ.)

Отмученный каолин подвергался сухому помолу в мельнице с кремневыми шарами в течение 94 и 120 час. Установлено значительное возрастание уд. поверхности, теплоты иммерсии в CCl_4 и способности к обмену ионов. Плотность (по CCl_4) падает. На содержание конституционной воды помол влияет мало. Повидимому, измельчение разрывает глинистые частицы и нарушает (но не разрушает) кристаллич. решетку каолинита, не изменяя хим. состава материала. М. К.

33153. **Бентониты месторождения Саригюх в Армении. Мерабишвили М. С., Филатов С. С., Тугуши Н. П.**, Сообщ. АН ГрузССР, 1954, 15, № 7, 431—435

33154. **Сырьевые материалы Саскачевана для беложгущегося товара. Бейби** (Saskatchewan white-ware raw materials. Babey W. J.), J. Canad. Ceram. Soc., 1955, 24, 64—67 (англ.)

В провинции Саскачеван (Англия) найдены основные сырьевые беложгущиеся материалы: пластичная глина, каолин, полевой шпат и кремнезем. Описываются основные свойства этих материалов и приводятся данные хим. анализов. Г. М.

33155. **Использование кварцевых отходов после обогащения каолина Просянского месторождения. Зелинская З. Я.**, Огнеупоры, 1955, № 7, 327—328

Просянский каолин содержит до 55% кварцевого песка, не проходящего через сито 4900 *отв/см²*. Образующиеся после обогащения каолина кварцевые отходы можно вводить в кол-ве до 10% в состав шихты для огнеупорных изделий взамен более дорогого шамота, а также вводить в состав шихты до 20% песка с просянским каолином. Общее кол-во песка в шихте, служащего отощителем, достигает 20—25%. Полукислые изделия из такой шихты имеют огнеупорность 1710°, пористость 22,5%, об. в. 1,94 *г/см³*, предел прочности при сжатии 208 *кг/см²*, начало деформации под нагрузкой 2 *кг/см²* при 1420°. Хим. состав (в %): SiO_2 69,4, Al_2O_3 26,3, Fe_2O_3 1,4. Из кварцевых отходов после мокрого обогащения были изготовлены опытные образцы динаса со следующими свойствами: пористость 23,5%, уд. в. 2,37 *г/см³*, предел прочности при сжатии 215 *кГ/см²*, огнеупорность 1710°. В. З.

33156. **О песке для производства стекла. Часть I, II. Феттер** (Über Glassande. Vetter Hans), Sprechsaal Keramik, 1955, 88, № 15, 329—332; № 16, 349—352 (нем.)

Приводятся геохим., хим. и физ. характеристики песков для произ-ва стекла. Дано описание месторождений этих песков в Германии. Л. П.

33157. **Вопросы сырья и качества тонкокерамических изделий. Райну** (Problema materiilor prime și calitatea produselor de ceramică fină. Rainu A.), Standardizarea, 1954, 6, № 4, 10—13 (рум.; рез. русс.)

Приведен хим. состав и характеристики каолина, полевого шпата и пластич. глины, дающей при обжиге черепок белого цвета. Перечислены мероприятия, реализация которых позволит улучшить качество добываемого сырья и усовершенствовать процесс произ-ва изделий тонкой керамики. Я. М.

33158. **Использование румынских серпентинов. Банчу** (Valorificarea serpentinelor romînești. Banciu S. A.), Riv. chim., 1955, 6, № 9, 497—499 (рум.; рез. русс.)

Исследование местных серпентинов хим. состава (в %): SiO_2 30,6, MgO 38,2, $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ 13,0, потери при прокаливании 17,3, показали возможность их использования для получения MgO и обесцвечивающей глины (ОГ). Указывается, что электрохим. способ получения указанных продуктов обладает преимуществом перед хим., так как при этом наряду с MgO и ОГ получают H_2, O_2 и Fe-Ni-шламм. Стоимость продуктов, получаемых при этом, превышает на 33% стоимость продуктов, получаемых при хим. способе. Я. М.

33159. **Исследования вермикулита из Мисора (Индия). Патвардхан, Рао** (Studies on mysore vermiculite. Patwardhan N. K., Rao K. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, (B—C) 14, № 6, B 313—314 (англ.)

Вермикулит (В) представляет собою комплекс гидратированных силикатов Al, Fe, Mg. В расщепленном состоянии он применяется как строительный и изоля-

ционный материал. Оптимальной т-рой расщепления мисорского В устанавливается 900° при длительности в 45 сек. При 5-минутном погружении в воду В абсорбирует двойное от его веса кол-во воды. Для расщепления В можно применять и холодный способ обработки перекисью водорода, продукт получается меньшей плотности. Однако способ этот является более дорогим. Фракции прохождения через сито 95 меш, удерживаемые на сите в 100 меш, являются подходящими для изготовления бетонов и штукатурки. С. Т.

33160. Строение растворимого фосфатного стекла. Уэстман, Кроутер (Constitution of soluble phosphate glasses. Westman A. E. R., Crowther Joan), J. Amer. Ceram. Soc., 1954, **37**, № 9, 420—427 (англ.)

Описано применение метода хроматографии на фильтровальной бумаге для определения фосфатных анионов, образующихся при растворении содово-фосфатных стекол в воде. Эти стекла состоят из полимеров с относительно небольшим уд. весом, что вытекает из теории Ван-Вазера. Кратко охарактеризованы различные теории строения стекла: 1-фазная, 2-фазная, ионно-структурная, линейно-полимерная. Эксперименты заключались в варке содово-фосфатных стекол, в приготовлении их р-ров в воде и в анализе р-ров с помощью хроматографии на фильтровальной бумаге. Расплав стекол охлаждался путем заливки их в клинообразное пространство между двумя Cu-плитами. Расплав состава пирофосфата Na не мог быть охлажден до стеклообразного состояния. Расплавы с атомным соотношением Na : P в пределах от 5 : 3 до 1 : 1 получены в виде стекол. При просмотре под микроскопом определено, что свежеприготовленные стекла содержат $\leqslant 1\%$ кристаллитов. Рентгеновский анализ показал обычную стекловидную структуру. Стекла растворялись в воде в распыленном состоянии. Полученные р-ры устойчивы и при хранении их в холодильнике в течение месяцев хроматографич. анализы их не изменялись. Основные эксперименты проводились с р-рами стекол, имеющих атомное соотношение Na : P от 5 : 3 до 8,8 : 6,8. Сравнивая теории строения стекла, авторы указывают, что при низких соотношениях Na : P модели строения стекла Ван-Вазера и Захариасена существенно не различаются. При атомных соотношениях Na : P больше 1 : 1 концепция Захариасена предполагает постепенное ослабление структуры, образованной тетраэдрами PO_4 с ионами Na, заполняющими промежутки в решетке. По предположению Ван-Вазера стекла с соотношением Na : P, большим 1 : 1, полностью состоят из линейных полимеров. В. М.

33161. Исследование свойств высококремнеземистых стекол в зависимости от содержания в стекле ионов и их места в периодической системе элементов. Кюне (Untersuchungen über die Eigenschaften hochkieselsäurehaltiger Gläser bezüglich der ins Glas eingebauten Ionen und deren Stellung im periodischen System der Elemente. Kühne Klaus), Silikattechnik, 1955, **6**, № 5, 190—200 (нем.)

Для многокомпонентных соединений определенного состава можно предсказать на основе периодической системы элементов их физ. и хим. свойства. Для стекол применение этого метода осложняется тем, что они не являются определенными хим. соединениями, поэтому следует учитывать взаимную растворимость компонентов, а также действие координационных сил связи и деформацию молекул. Кремнезем проявляет тенденцию к образованию в стекле стуктурной решетки из тетраэдров $(SiO_4)^{4-}$, пространственно связанных между собой; промежутки между ними заполнены в большей или меньшей степени другими ионами. Свойства стекол определяются в основном характером, размером, зарядом и кол-вом ионов, связанных тетраэдрами $(SiO_4)^{4-}$. Цель данного исследования — выяснить влияние различных ионов на кремнеземистую решетку и установить зависимость свойств стекол от места, занимаемого соответствующими элементами в периодической системе. Для этой цели при помощи «ультрамикропористого стекла» исследовалось уд. влияние различных ионов на кремнеземистую решетку в отношении электрич. сопротивления, показателя преломления и плотности. На основе этого высказываются соображения об энергиях отщепления и соединения ионов в структурной решетке и дан обзор о роли пространственной структуры и энергетич. факторов в силикатных стеклах. С. И.

33162. Новые коэффициенты для расчета теплового расширения силикатных и боросиликатных стекол. Такахаси (ガラス膨脹係數計算用新因子の提案. ガラスの膨脹係數と構造(第4報). 高橋健太郎), 窯業協會誌, Ёгё к кайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1955, **63**, № 707, 142—147 (япон.; рез. англ.)

Новые постоянные (факторы) для расчета коэфф. теплового расширения стекол основаны на структурных соображениях о сетчатом строении стекол. Даны два значения факторов для области 0—100° и 0—400°. Приведено сравнение новых факторов в области 0—100° с факторами Винкельмана и Шотта, Инглиша и Тернера, Жиляра и Дюбруля, а в области 0—400° с факторами Данжина. Показано, что расчет теплового расширения стекол систем Na_2O — CaO — SiO_2, K_2O—CaO—SiO_2, Na_2O — B_2O_3— SiO_2 и стекол для спаивания с металлом дает более точные данные с применением новых факторов. Н. П.

33163. Контроль качества стекла физическими методами. Ленерт (Überwachung der Schmelze durch physikalische Methoden. Lehnert Lothar H.), Glastechn. Ber., 1955, **28**, № 1, 1—5 (нем.)

Химический анализ стекла является очень трудоемким и недостаточно точным. Физ. методы контроля стекла являются более быстрыми и дешевыми; они необходимы особенно в тех случаях, когда потребителю должны быть гарантированы определенные физ. свойства стекла. При автоматизации произ-ва возрастают требования к постоянству вязкости и однородности стекла и к методам контроля. Для осуществления физ. методов контроля нужно выбирать такие свойства стекла, которые наиболее чувствительны к изменению его состава. На основании сопоставления данных различных исследователей автор рекомендует ряд физ. свойств стекла, особенно чувствительны к изменению состава. Такими свойствами являются: плотность, коэфф. преломления, коэфф. расширения, электропроводность. Коэфф. преломления связан с плотностью стекла. Оба эти фактора чувствительных к изменению содержания в стекле CaO, BaO, PbO. Коэфф. расширения чувствителен к изменениям содержания кремнезема и щелочи. Электропроводность сильно реагирует на содержание щелочи в стекле. Методика измерения заключается в определении отношения между Na_2O и K_2O. Замена 1% K_2O на 1% Na_2O снижает значение Tk_{100} на 15%. Автор указывает, что по одним приведенным свойствам нельзя сделать заключения о составе стекла, но можно высказать предположение об его изменении в определенном направлении. В. М.

33164. Производство листового стекла. Пилкингтон (The manufacture of plate glass. Pilkington Harry), Glass, 1953, **30**, № 12, 555—564, 568 (англ.)

Дан краткий обзор развития произ-ва листового стекла в Англии с момента организации фирмы Пилкингтон (1870 г.) до настоящего времени. Описаны способы получения листового стекла, методы его обработки (шлифовка и полировка), а также современная уста-

новка, состоящая из ванной печи, непрерывного проката стекла, лера для отжига и шлифовально-полировального конвейера (с применением одновременной обработки двух сторон листа). А. П.

33165. **Оптические стекла. Шептилич** (Sticle optice. Septilici R.), Standardizarea, 1954, 6, № 11, 38—44 (рум.; рез. русс.)

Приведены методы контроля дефектов оптич. стекол: наличия газовых включений и их расположение, свилей и включений, внутренних напряжений, определения хим. стойкости при воздействии атмосферы и слабых к-т, методы определения оптич. характеристик (показатель преломления, дисперсия и др.). Описана аппаратура и приборы, применяемые для вышеуказанных целей. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 19397. Я. М.

33166. **Получение и исследование легкоплавких стекол с высоким значением диэлектрической проницаемости. Бишофф** (Herstellung und Untersuchung einiger niedrig schmelzender Gläser mit hoher Dielektrizitätskonstante. Bischoff Friedrich), Glastechn. Ber., 1955, 28, № 3, 98—100 (нем.)

Сплавлялись и изучались стекла с высоким содержанием PbO как в двойной, так и в тройной системах $PbO—B_2O_3$ и $PbO—B_2O_3—SiO_2$. С возрастанием содержания PbO в стеклах обеих систем возрастало и значение диэлектрич. проницаемости (ДП). Так, стекло S 19 (с 90% PbO) обладало ДП-80, но химически было недостаточно устойчиво. Значительно более устойчивым, без заметного снижения ДП, оказалось стекло состава $PbO \cdot 0,9\ SiO_2 \cdot 0,1\ B_2O_3$. С. Т.

33167. **Действие равномерно распределенной нагрузки на остекление из армированного листового стекла. Шпикерман** (Verhalten von eingeglasten Drahtglasscheiben unter gleichmäßig verteilter Last. Spiekermann Heinz), Glastechn. Ber., 1955, 28, № 5, 198—200 (нем.)

Исследовались одинарные и трехслойные застекленные листы армированного стекла (АС) длиной 1,2 и 3 *м*, шириной 60—120 *см* и толщиной 6—8 *мм*. На закрепленные в рамах листы АС накладывались пластины из резины толщиной 0,8 *мм*, которые герметич. закрывались крышками; в пространство между последними и резиновыми пластинами высотой ~5 *см* медленно накачивался воздух, чем создавалась требуемая для испытания нагрузка на АС; при этом скорость нагружения составляла 10 *мм* вод. ст. в 1 мин. После достижения требуемой нагрузки величина прогиба АС измерялась при помощи индикатора. Испытания проводились при т-ре ~20° и относительной влажности ~65%. Результаты испытания одинарного и трехслойного остекления представлены в таблицах, показывающих: зависимость уд. нагрузки (*кг/см²*) листов АС различной длины и ширины от профиля накладок; зависимость прогиба при разрушающей нагрузке и остаточной деформации при изгибе для листов АС различных размеров от профиля накладок. Установлено различное действие нагрузок при одинарном и трехслойном остеклении. С. И.

33168. **Новый метод определения прочности на изгиб листового стекла. Шардин, Керкхоф** (Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Biegefestigkeit von Tafelglas. Schardin Hubert, Kerkhof Frank), Glastechn. Ber., 1955, 28, № 4, 124—131 (нем.)

На основе обзора литературы по вопросу об испытании прочности стекла на изгиб высказываются соображения об основных требованиях, которым должна удовлетворять аппаратура, предназначенная для этой цели: нагрузка должна быть приложена таким образом, чтобы разрушения в стекле не начинались с краев; нагрузка должна быть по возможности равномерной в месте разрушения стекла; должны быть обеспечены определенные скорости нагружения. В отличие от применяемых ранее методов измерения принят метод, основанный на определении прогиба образца в месте его разрушения. Разработана оптич. схема и описаны приспособления, обеспечивающие требуемые давления и нагрузки при определении прочности на изгиб. На основе результатов испытания делаются следующие выводы. 1. Метод позволяет определять прочность на изгиб в том месте, где происходит разрушение стекла; прочность почти не зависит от способа закрепления образца, при незакрепленном образце излом не начинается от краев стекла. 2. Среднее значение прочности на изгиб можно получить для листового стекла с точностью до 3% при 15 измерениях. 3. Отклонения значения прочности на изгиб составляют ~ ±10% (для стали эти значения ±2—3%, для чугуна ±6%). 4. Для полного использования высоких прочностных свойств стекла его необходимо равномерно закреплять. Библ. 16 назв. С. И.

33169. **Ускоренный метод измерения вязкости стекла при низкой т-ре. Бришар, Плюма** (Mesure rapide de la viscosité du verre a basse température. Brichard E., Plumat E.), Verres et réfract., 1955, 9, № 2, 69—81 (франц.)

Описаны метод и аппаратура для быстрого измерения вязкости стекла при т-ре ~600°, когда можно пренебречь упруго-вязкой деформацией стекла. Данный метод, являющийся видоизмененным методом измерения вязкости по удлинению стеклянных волокон, обладает следующими преимуществами: облегчается и ускоряется изготовление образца с постоянным сечением; лучше обеспечивается равномерная т-ра в образце размером в несколько *мм*; в данной температурной зоне вязкость быстро изменяется в зависимости от состава стекла и т-ры. Изучены условия, обеспечивающие измерение при постоянстве т-ры в пределах ±0,1°. Максим. отклонения значения вязкости не превышают 3,5%. Этот метод, примененный для контроля плавки стекла в ванной печи и для определения колебаний в хим. составе стекла, оказался более чувствительным, чем для измерения плотности с точностью ±0,0002. Разработан вариант прибора с применением электропечи из прозрачного кварца, при помощи которого можно изучать упругие и пластич. деформации стекла в широкой области т-р. Приведена дискуссия. С. И.

33170. **Косвенный метод определения поверхностного натяжения расплавленного стекла. Кораньи** (Bestimmung der Oberflächenspannung von Glasschmelzen mittels indirekter Methode. Korányi G.), Acta techn. Acad. sci. hung., 1955, 11, № 1—2, 155—159 (нем.; рез. русс., англ., франц.)

Поверхностное натяжение (ПН) стекла одного и того же состава, определенное различными методами, выражается разными величинами; для стекла состава (в %): SiO_2 73, Na_2O 16 и CaO 10 — величины ПН (у разных авторов) колеблются в пределах 163—260 *дн/см*. Причина таких резких колебаний объясняется избирательным характером улетучивания отдельных компонентов стекломассы в зависимости от условий нагревания и конструкции печи. Для косвенного определения ПН стекломассы применяется метод, основанный на измерении диаметра пузырей миним. размера, возникающих в стекломассе в процессе ее осветления. Проведенные опыты с моделями высоковязких жидкостей показали, что давление внутри поднимающихся пузырьков газа мало отличается от суммы атмосферного и гидростатич. давлений. Приведено ур-ние для расчета ПН на основе известных значений плотности жидкости, радиуса капилляра, избыточного давления внутри пузырьков газа и др. Полученная расчетным путем по данному методу величина ПН для стекла состава (в %): SiO_2 71,4, Al_2O_3 0,86, Na_2O 18,9, CaO 7,4 и MgO 1,42

при 1375° равна 382 *дн/см*. Теоретич. ошибка метода составляет ±5%; поэтому он может применяться только в качестве приближенного метода. С. И.

33171. Применение электронного микроскопа для исследования полированной поверхности стекла. Шелюбский В. И., Стекло и керамика, 1955, № 10, 7—9

Исследовалась поверхность полированного стекла путем получения кварцевого отпечатка. Отделение отпечатка от поверхности стекла производилось в воде, а также с помощью коллодиевой и желатиновой пленок. Контраст увеличивался напылением Cr. Работа проводилась на электронном микроскопе ЭМ-100 при увеличении в 5—25 тыс раз. На 1 *см* поверхности стекла приходилось ~100 000 микроцарапин. Занимаемая ими площадь 10—20% общей площади. Характер рельефа имел вид выровненной поверхности с параллельными царапинами. Складки, образовавшиеся на поверхности стекла, свидетельствовали о возможности вязкого течения в тонком поверхностном слое при полировке. Б. В.

33172. Токопроводящие слои на поверхности стекла. Технологические методы в США и Англии.—(Conducting films on glass. American and british processes.—), Erda, 1953, **25**, № 9, 28—29, 47 (англ.)

Прозрачные проводящие слои на поверхности стекла позволяют осуществить электрообогрев окон самолетов и сохранить прозрачность их даже в условиях значительного обледенения. В США такой слой получают распылением р-ра $SnCl_2$ на нагретый почти до размягчения лист стекла. В Англии разработаны 2 метода. По одному из них стеклянную деталь в атмосфере разреженного Ar покрывают слоем металла (или его окиси, если к Ar прибавлено немного O_2), испаряющегося с поверхности электрода, бомбардируемого ионами Ar. Наилучшие результаты дает слой CdO (прозрачность 80%, электрич. сопротивление (ЭС) между противоположными сторонами квадрата 100—3 000 *ом*). Однако температурная устойчивость слоя CdO (до 80—100°) хуже, чем у SnO (устойчивого до нескольких сот градусов), механич. прочность его ниже, чем у SnO, что вызывает необходимость в защите слоя CdO слоем прозрачной пластмассы. По другому способу на поверхность стекла наносят тонкий слой Au. Предварительное покрытие стекла тонким слоем окиси Pb или Bi сильно снижает ЭС слоя Au. Кратковременный прогрев слоя Au при 200° снижает ЭС в 2 раза. Прозрачность такого слоя ~75%, ЭС 100 *ом* и больше. Для повышения механич. прочности Au-слой покрывают слоем пластмассы. Образцы стекла с Au-слоем при интенсивном охлаждении проточной водой работали несколько недель под нагрузкой ~35 *квт/м²*. Серьезные затруднения представляет задача электрич. контакта с токоподводящими проводами. Л. Ш.

33173. Роль серы в газе при переработке стекла. Ричардсон (Sulphur in gas for glass working. Richardson H. K.), Glass Ind., 1954, **35**, № 6, 319, 346 (англ.)

Указывается на положительную роль S в горючем газе для некоторых отраслей стекольного произ-ва. S в горючем газе является смазочным средством и необходима в стеклодувном произ-ве при изготовлении ламп накаливания, радиотехнич. трубок, ампул и т. п. Наличие S в газе при закаливании приводит к образованию на поверхности стекла сульфата Na, что дает уменьшение поверхностных трещин, увеличение прочности поверхности для Ca- и Pb-стекла на 20%, а также при наличии в стекле 2% B обусловливает получение цветного оттенка на поверхности. При наличии в стекольных изделиях Ni нельзя применять SO_2, потому что Ni под воздействием нагретого SO_2 приобретает хрупкость. Приводится эскиз аппарата, подсоединяемого к горелке, для обогащения природного газа H_2S или SO_2. Г. Ф.

33174. Влияние добавок фтора к шихте на электропроводность твердых стекол. Мазурин О. В., Молчанова Е. В., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1955, № 34, 48—52

Исследовано влияние добавок F_2 до 10% на электропроводность стекол различного состава. Установлено, что влияние F_2 сильно зависит от типа щел. окисла, содержащегося в стекле. В K-стеклах при введении первых 2% F_2 наблюдается значительное повышение сопротивления, в Na- стеклах оно меньше повышается. K-Na-стекла занимают промежуточное положение. Другие окислы (Al_2O_3, ZnO, B_2O_3) не влияют на действие F_2. Уменьшение щел. окисла увеличивает эффект действия F_2. Первые добавки F_2 сильнее увеличивают сопротивление, чем последующие. F_2 во всех исследованных стеклах улучшал их электрич. свойства. Н. П.

33175. Влияние окиси алюминия на свойства технических стекол. Льгота (Vliv kysličníku hlinitého na vlastnosti technických skel. Lhota Mirko), Sklář a keramik, 1954, **4**, № 5, 132—137 (чеш.)

Обзор. Е. С.

33176. Осветление стекла (Доклад Германского стеклотехнического общества).—(L'affinage Exposé de la «Deutsche Glastechnische Gesellschaft»), Verres et réfract., 1955, **9**, № 2, 82—97 (франц.)

Обзор по проблемам осветления стекла. Библ. 66 назв. С. И.

33177. Методы облагораживания стекла. Херфурт (Methoden zur Veredelung des Glases. Herfurth O. R.), Neue Glaserzeitung, 1953, **6**, № 22, 345—346 (нем.)

Для травления стекла с целью получения всевозможных матовых оттенков применяют, кроме плавиковой к-ты, фториды натрия, калия и аммония. Можно значительно повысить эффективность травления путем изменения т-ры и продолжительности действия травильной ванны, добавки к ней замедлителей, изменения состава стекла и т. п. Весьма большой эффект получается при травлении цветных стекол. Описаны способы «морозного» травления, для получения рисунков путем глубокого травления, а также способы травления листового и полого стекол. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 14517. С. И.

33178. Армированное защитное стекло. Уотс (Wire glass for protection. Watts Denton C.), Amer. Glass Rev., 1955, **75**, № 3, 36—37 (англ.)

В течение многих лет в Америке при произ-ве армированного стекла применяли стандартную сетку с шестигранными ячейками. В настоящее время начали применять спец. сварную сетку с ячейкой типа алмазной грани торговой марки Misco. Эта сетка используется стекольным обществом при произ-ве ~70% полированного армированного стекла. Преимуществами этого стекла являются огнестойкость, прочность на удар, безосколочность даже при воздействии пламени. А. П.

33179. Влияние некоторых элементов на цвет и магнитную проницаемость стекол. Часть II. Титан и хром. Йонг (The influence of different elements on the colour and magnetic susceptibility of glass. Part II. Titanium and chromium. Jong J. de), J. Soc. Glass Technol., 1954, **38**, № 181, 84T — 88T (англ.)

Изучено влияние ионов Ti и Cr на пропускание некоторых стекол в УФ-части спектра. Сваренные стекла содержат (в %): TiO_2 0,0; 0,01; 0,04; 0,08 и 0,25. Отмечено, что закон Ламберта-Бира для Ti стекол не соблюдается из-за присутствия в стекле Ti в разных степенях окисления. В положении решеткообразователя Ti обладает большим поглощением в УФ-части спектра,

чем в положении решеткомодификатора. Fe дает более сильное поглощение УФ-лучей, чем Ti. Стекло, содержащее 0,04% Cr, по степени пропускания мало чем отличается от стекла, не содержащего красителей. Окись хрома, повидимому, оказывает восстанавливающее действие на окись железа, что следует из сопоставления кривых пропускания стекол, содержащих только окись хрома и окись хрома с окисью железа. Часть I см. РЖХим, 1956, 1490. М. Ц.

33180. Промышленные стеклянные трубопроводы, их развитие и применение. Шанд (Industrial glass piping. Evolution and present application. Shand Errol B.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 1, 179—182 (англ.)

Указывается, что стеклянные трубопроводы с внутренним диам. 25—150 *мм* в настоящее время находят широкое применение для транспортировки к-т и других агрессивных в-в при т-рах ~150°. Рассматриваются конструкции фланцевых соединений для стеклянных труб. К. Г.

33181. Отжиг стекла. Шульц (Glaskühlung. Schulz Hans), Glas-Email-Keramo-Technik, 1955, **6**, № 5, 157—160 (нем.; рез. англ., франц.)

По теории и практике отжига стекла приводится краткий обзор важнейших работ Шотта, Покельса, Бергера, Цшиммера, Инглиша и Тернера, Адамса и Вильямсона и др. Особое внимание уделено вопросам зависимости режима отжига стекла от его механич. и термич. свойств, состава стекла и структурных изменений в нем в процессе отжига. С. И.

33182. Полусеребрение стекла. Запала (Półsrebrzenie szkła. Zapała Zenon), Szkło i ceramika, 1955, **6**, № 12, 295—297 (польск.)

Описаны процесс получения полупроницаемых серебряных поверхностей, предохранение посеребренной поверхности наклейкой покровного стекла, контроль качества зеркал и метод полусеребрения по Дейтону. Е. С.

33183. Отопка чайных стаканов генераторным газом и отжиг электростекла в конвейерных печах. Кругов Г. Е., Легкая пром-сть, 1954, № 11, 47—48

Приведен опыт использования генераторного газа ($Q_p^н$ газа 1050—1080 *кал/м³*) с применением нагретого до 180—200° воздуха для отопки чайных стаканов взамен жидкого горючего (керосина), а также результаты эксплуатации конвейерной печи для отжига электростекла, отапливаемой тем же газом. Практика работы указанной печи показала ее преимущества перед лером типа «Гартфорд», требующего жидкое топливо. М. С.

33184. Неметаллические конструкционные материалы. Часть II. Стекло. Слёйс (Non-metallieke constructiematerialen. 2e deel. Glas. Sluis K. J. H. van), Chem. courant, 1955, **54**, № 1744, 160—165 (голл.)

Описан оросительный холодильник из пирекса с трубами диам. 52 *мм*, общей длиной труб 1463 *м*, весом 2,5 *т*, отнимающий 150 000 *кал/час* при разности т-р 3,6°. При сборке стеклянного трубопровода для подгонки длин труб рекомендуется зажимать между соединительными фланцами короткие отрезки стеклянных труб. Трубы пирекс выдерживают внезапные колебания т-ры до 100° для труб диам. 25—76 *мм* и до 80° для диам. 102—152 *мм*. Неизолированные трубы можно применять до 120°, изолированные до 240°. Часть I см. РЖХим, 1956, 10444. К. Г.

33185. Удлинение срока службы бутылок при применении покрытий из силикона. Хатчисон (Silicone-coated bottles live longer. Hutchison Fred J.), Amer. Glass Rev., 1955, **75**, № 3, 40, 58 (англ.)

Бутылки (Б) с покрытиями из силикона устойчивее к воздействию щелочей и воды при их промывании, а также лучше выдерживают вакуумирование. Наблюдение над 250 000 Б показало, что обработка силиконом приводит к уменьшению боя при заполнении Б с 0,05—0,1% до 0,014%, а при перевозке Б с 0,1% до 0,00074%. Хорошие результаты получены также при обработке силиконом наружной поверхности Б, в частности горлышек, что позволяет улучшить процесс закупорки Б. Автор считает, что применение силикона позволяет уменьшить вес Б без понижения их прочности. А. П.

33186. Технология получения растворимого стекла. Секереш (A vizüveges magkötés technológiája. Szekeres János), Kohász. lapok, 1953, **8**, № 3, Ontöde, 48—56 (венг.)

33187. Смазка для стеклянного волокна, ее нанесение и определение качества. Мюллер, Фукса, Штублей (Lubrikace pro skleněná vlákna, jejich nanášení a hodnocení. Müller Jaroslav, Fuxa Juraj, Stubley Zdeněk), Sklář a keramik, 1954, **4**, № 3, 75—77 (чеш.)

Смазывающие смеси на основе воска имеют значительно меньшую склеивающую способность, чем смеси, приготовленные на основе смол. Склеивающая способность р-ра зависит от его конц-ии. Е. С.

33188. О влиянии воды на химические и физические свойства стеклянного волокна. Бенневиц, Бобет, Дитман (Zum chemischen und physikalischen Verhalten der Glasfasern in Wasser. Bennewitz Rudolf, Bobeth Wolfgang, Dittmann Heinz), Faserforsch. und Textiltechnik, 1955, **6**, № 9, 391—398 (нем.; рез. русс., англ.)

Приведены соображения различных авторов о причинах понижения прочности во влажном состоянии (ПВС) стеклянного волокна. Проведены опыты по определению выщелачиваемости стекла (IV гидролитич. класса, размер частиц 0,3—0,5 *мм*) в чистой воде, а также с добавкой анионо- и катионоактивных в-в. Определялись физ.-мех. свойства (прочность на разрыв, кручение, сдвиг и изгиб) элементарного стеклянного волокна диам. 10 μ, пряжи и ткани как в сухом, так и во влажном состоянии. Состав стекла (в%): SiO_2 66,49, Na_2O 14,35, K_2O 3,39, Al_2O_3 3,80, CaO 6,51, MgO 4,65, Fe_2O_3 0,39, Mn_2O_3 0,42. На основе собственных исследований и работ других авторов делаются выводы. 1. Повышение ПВС стеклянной пряжи и ткани под действием катионных смол не является результатом обмена щел. ионов; эти смолы также не понижают выщелачиваемости, напр., путем образования защитной пленки. 2. Разница между прочностью элементарного волокна в сухом и влажном состоянии (на кручение, срез и изгиб) не больше, чем при нормальных испытаниях прочности. 3. Стеклянное волокно с большим содержанием щелочи весьма чувствительно к воздействию влаги и старению; для исключения этих факторов и получения сопоставимых данных следует определять прочность стеклянного волокна не в исходном состоянии, а после обработки в кипящей воде. 4. Причины понижения ПВС стеклянной пряжи и ткани экспериментально еще не установлены; высказывается предположение, что вода, действуя как смазка, понижает трение между волокнами и уменьшает коэфф. одновременности их работы. 5. В отношении механизма понижения ПВС элементарного волокна также нельзя привести пока удовлетворительного объяснения; приводятся только соображения различных авторов по этому вопросу. 6. Прочностные свойства элементарного волокна играют практически подчиненную роль в отношении пряжи и ткани, так как прочность исходного волокна используется в сравнительно небольшой степени; в основном имеют значение такие факторы, как диаметр волокна, трение между волокнами, замасливатель, способ укладки волокна и длина последнего, величина крутки. С. И.

33189. Фильтрующие ткани из стекловолокна. Глиненко Н., Гинзбург С., Корелицкая О., Промысловая кооперация, 1955, № 9, 22

Стеклоткань в 6 раз прочнее хлопчатобумажной бязи и выдерживает т-ру до 450°. При любом кол-ве теплосмен механич. прочность стекловолокна не изменяется при нагревании до 250°. Эти свойства позволяют с успехом применять ее в фильтраппаратах цинкобелильного произ-ва. Благодаря гладкой поверхности стеклонитей частицы белил не прилипают плотно к стенкам фильтромешков. Фильтроаппаратура из стеклоткани в два раза уменьшает безвозвратные потери продукции, а также исключает опасность воспламенения при форсированном режиме установок. С. И.

33190. Улучшенная бумага на основе стеклянного волокна.—(Improved glass-fibre paper.—), Fibres, 1955, 16, № 9, 312—313 (англ.)

Высокая прочность бумаги на основе стеклянного волокна достигается путем контроля кислотности и т-ры суспензии из этого волокна, а также при использовании рациональных приемов в произ-ве стеклянной бумаги на бумажных фабриках. Установлено, что измельчение стеклянных волокон, для приготовления бумажной массы, должно производиться в подкисленных водн. р-рах (pH$\leqslant$4) и при т-ре $\leqslant$30°. Стеклянная бумага применяется для фильтрации воздуха, для изготовления конденсаторов и сепараторов и в слоистых пластиках. М. А.

33191. К вопросу о температуростойкости минеральной ваты. Волчек И. З. В сб.: гидро- и теплоизоляц. материалы и конструкции. М. Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитектуре, 1955, 179—186

Температуростойкость (Т) минер. волокна определялась по методу ВНИИ стекловолокна для минер. волокна семи составов (стеклянного, синтетич., из кислого и основного доменных шлаков и из доломитоглинистого мергеля). Наименьшую Т(330°) имело стеклянное волокно, содержащее 15% щелочей, наибольшую — синтетич. волокна (840—900°), содержавшие 7% кремнезема, 46—50% глинозема и 47—43% окиси Са; волокно с повышенным содержанием окиси Mg (9%) обладает Т 570°. При наблюдении под микроскопом волокна высокоглиноземистого состава обнаружена кристаллизация, которую автор считает причиной начала усадки. Выводы: для изоляции горячих поверхностей можно применять стекловолокно до 200°, волокно из доменных шлаков до 600°, высокоглиноземистое волокно до 740 и 800°, волокно из доломитоглинистого мергеля до 470°; при воздействии высоких т-р разрушение волокна может происходить как вследствие оплавления и спекания, так и вследствие кристаллизации. С. И.

33192. Бумага из керамического волокна. Брукс (Paper from ceramic fibres. Brooks D.), Indian Pulp and Paper, 1953, 8, № 6, 303—306 (англ.)

Неорганич. волокно, используемое для изготовления электроизоляционных бумаг, известное под названием «Fiberfrax», представляет собой силикат алюминия—волокнистый материал белого цвета с длиной волокна 0,00025 — 2,54 *мм* при диаметре 0,1—10 μ. При фракционировании такого волокна может быть выделено до 30% тонкого волокна, пригодного для выработки бумаги более высокого качества. Отходы фракционирования «Fiberfrax» возвращаются в плавильный цех для повторной переработки на волокнистый материал. Механич. прочность бумаги, изготовленной из 100% такого волокна, мала, но не ниже, чем из стекловолокна того же диаметра. Использование при выработке бумаги подходящих связующих, наполнителей и пропитывающих в-в обеспечивает применение бумаги этого типа в слоистых электроизоляционных материалах. Использование волокна «Fiberfrax» в значительной мере лимитируется большим кол-вом отходов. М. Б.

33193. Синтетические драгоценные камни. Эспиг (Synthetische Edelsteine. Espig H.), Wiss. und Fortschr., 1955, 5, № 3, 78—79 (нем.)

Описывается изготовление искусств. рубинов, сапфиров и шпинелей. Исходным материалом служит чистый Al_2O_3, получаемый прокаливанием из аммиачных квасцов. Небольшая примесь Cr_2O_3 окрашивает корунд в рубиновый цвет, а смесь Fe_2O_3 и TiO_2 в голубой (сапфир). Оплавление материала и образование монокристаллов производится в печах Вернеля водородно-кислородным пламенем при 2 000°. За 3—4 часа кристалл вырастает до длины 4—5 *см* при 1,5—2 *см* в поперечнике. Кристаллы шлифуются и полируются на спец. машинах, спец. полировальными порошками. Искусств. драгоценные камни находят широкое применение в произ-ве часов, точных приборов и нитеводителей. С. Т.

33194. Теплопередача излучением через стекломассу в ванных печах. Келлет (Transmission of radiation through glass in tank furnaces. Kellett B. S.), Glass Ind., 1954, 35, № 3, 131—134 (англ.)

Установлено, что т-ра стекломассы у дна ванной печи значительно выше, чем это следовало бы ожидать, учитывая величину теплопроводности стекломассы. Так как теплопроводность данного бруса почти равна теплопроводности стекломассы, то тепловой поток, проходящий через стеклобрус, должен быть дополнен каким-либо другим путем. Полагали, что это нельзя отнести за счет излучения, ввиду того, что ИК-лучи проникают всего на глубину в несколько дюймов и они не могут достигнуть дна ванны на глубину 0,9—0,12 *м*; на основании этого пришли к выводу, что переносчиками тепла с поверхности являются потоки в стекломассе, хотя этот взгляд не является достаточно убедительным. Приведены теоретич. расчеты и эксперим. данные ряда исследователей, доказавших, что каждый из элементарных слоев стекломассы воспринимает энергию излучения и последовательно передает ее через промежуточные слои ко дну ванны. Передача тепла излучением для неокрашенного листового стекла характеризуется следующими данными: при 1200°—0,117 *кал/см град сек* (в 50 раз больше, чем передача теплопроводностью); при 500°— 0,0014 *кал/см град сек* ($^2/_3$ величины теплопроводности); при комнатной т-ре 3×10^{-8} *кал/см град сек* (ничтожно малая часть передачи теплопроводностью). Для стекла «Calorex», содержащего 0,8% Fe_2O_3, теплопередача излучением составляет при 1200° — 0,006 *кал/см град сек*, т. е. в 20 раз меньше, чем у неокрашенного стекла, и в 3 раза меньше, чем передача теплопроводностью. Суммарная теплопередача (излучением и теплопроводностью) составляет, по теоретич. расчетам, при 1200°: для неокрашенного листового стекла $\sim$0,12, для стекла «Calorex» $\sim$0,008 *кал/см град сек*. Для большой ванной печи с т-рой поверхности стекломассы 1400° и т-рой дна от 1300 до 700° температурный градиент изменяется в пределах от 1°/см до 7°/см; что хорошо согласуется с практическими данными. См. также РЖХим, 1954, 15159. С. И.

33195. Электроплавка стекла. Часть II. Хоровиц (Electrical glass melting. Part II. Horowitz I.), Glass Ind., 1953, 34, № 3, 132—137, 160 (англ.)

В качестве нагревателей в электрич. печах для плавки стекла применяются карборундовые стержни (глобар, кварцилит, силит), не требующие спец. защитной атмосферы против окисления при нормальной атмосфере печи. Применение таких печей ограничивается размером нагревателей, которые в настоящее время выпускаются с максим. длиной 1,75 *м* и диам. 50 *мм*. Описывается ванная печь с графитовыми электродами. Малая плотность тока обеспечивается большим диаметром

18 Заказ 304

электродов. Электроды устанавливаются попарно друг против друга в продольных стенах печи, глубина погружения электродов регулируется. Смежные и противоположные электроды обладают противоположной полярностью. Электродинамич. эффект между двумя параллельными проводниками достигается направлением тока от среднего электрода, ток этот вызывает конвекционные потоки в стекле, обеспечивающие его перемешивание и однородность. Такая печь длиной 27 *м* имеет производительность 25—28 *т/сутки* при уд. расходе энергии 1,8—2,0 *квт-ч* на 1 *кг* оконного стекла. Электроды расположены в поперечном направлении к потоку стекла вблизи поверхности (погружены в стекло). Противоположные электроды почти соприкасаются. Печь подключена к многофазной сети через ступенчатый трансформатор так, что ток в стекле проходит не только в продольном направлении, но и через стекло, расположенное между концами электродов в середине ванны. Ток в основном протекает в направлении потока стекла Основной поток стекла, а вместе с тем распределение т-ры в продольном направлении печи, могут регулироваться. Часть I см. РЖХим, 1953, 9375. А. Ф.

33196. Электроплавка стекла. Часть III. Хоровиц (Electrical glass melting. Part III. Horowitz I.), Glass Industry, 1953, **34**, № 4, 204—208, 226 (англ.)

Описаны новые конструкции электрич. и газоэлектрических печей и сравнительные данные об экономичности разных типов печей. Приводятся данные о треугольной электрич. печи, впервые сооруженной акад. Гребенщиковым, а затем получившей распространение в Испании, Италии и Швейцарии. Печи этого типа часто имеют раздельные зоны варки, осветления и выработки и обычно оборудованы вертикальными электродами. Мощность печей 80—270 *квт*, напряжение 200—380 *в*, расход энергии на 1 *кг* стекломассы 0,9—2,5 *квт/час*, выработка 0,5—4,8 *т/сутки*. Описывается также электропечь Корнелиуса, имеющая мощность 750 *квт* при выработке 25 *т* стекла в сутки и печь мощностью 1500 *квт*. Указывается, что применяются графитовые и железные электроды. Потери электродов 14—15 *г* на 1 *т* стекломассы. Газоэлектрические печи применяются в основном двух типов: с электрич. нагревом в зоне варки и последующим газовым нагревом зоны осветления и наоборот. Сравнительные данные показывают, что электрич. печи сто́ят примерно в 2 раза дешевле газовых. Н. П.

33197. Автоматизация стекловаренных ванных печей. Грабось (Automatyzacja wanien szklarskich. Graboś Witold), Szkło i ceram., 1955, **6**, № 7, 136—140 (польск.)

Описание советской установки для автоматич. регулирования атмосферного давления в печи. Е. С.

33198. Определение твердости и истираемости глазурей. Харьес (Zur Bestimmung der Härte und Abriebfestigkeit von Glasuren. Harjes Wolfgang), Silikattechnik, 1955, **6**, № 7, 284—287 (нем.)

Изучались твердость и истираемость 12 борсодержащих фаянсовых глазурей. Твердость определялась с помощью Цейсовского определителя микротвердости. Полученные значения твердости колебались в пределах 585—750 *кг/мм*^{2}. Истираемость изучалась с помощью обработки песком по методу Скотта. В результате 17 мин. обработки песком (10 *кг*) под углом 22,5° потеря в весе обрабатываемого материала колебалась в пределах 61—179 *мг*. Эта потеря является мерой хрупкости. Опыт показывает, что глазури с высоким значением твердости более чувствительны к динамич. нагрузкам, чем глазури с малым значением твердости. Глазури с меньшим модулем эластичности более стойки к истиранию. В отношении истираемости практич. более предпочтительным является применение эластичных глазурей. С. Т.

33199. Корректирование коэффицента расширения глазурей на конус № 8 (1250°). Ван-Гордон, Спангенберг (Adjustment of thermal expansion of cone 8 glazes. Van Gordon D. V., Spangenberg W. C.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, **38**, № 9, 331—335 (англ.)

Отскакивание глухих цирконовых глазурей при однократном обжиге на 1250° устранено увеличением коэфф. расширения глазурей. Оно производилось за счет увеличения содержания щелочей, замены окиси цинка окисью стронция и окиси магния окисью кальция, а также увеличением отношения $SiO_2 : Al_2O_3$; последнее оказалось наиболее эффективным. Установлено, что расчетный коэфф. расширения расходится с фактическим. С. Т.

33200. О волосных трещинах и отслаивании глазури. Менцль (Nochmals: Haarrisse und Abblätterung in der Keramik. Menzl Karl), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1955, **88**, № 20, 447, 450 (нем.)

Графически разобраны случаи равновесий и колебаний в ту и другую сторону уплотнений черепка и глазури после обжига, наглядно показывающих натяжения и сжатия глазури, в результате чего последняя или растрескивается или отскакивает от черепка. Даются общеизвестные указания о мерах по устранению этих дефектов. С. Т.

33201. Глухие циркониевые и оловянные глазури. Носова З. А., Яковлева М. Е., Тр. Всес. н.-и. ин-та строит. керамики, 1955, № 10, 82—130

Излагаются эксперим. данные и опыт применения глухих циркониевых и оловянных глазурей в произ-ве санитарно-строительных изделий. Установлено, что в случае циркониевых глазурей глушение производится наличием равномерно распределенной тонкокристаллич. фазы в стекле, которая при вводе в шихту циркона состоит как из $ZrSiO_4$, так и из ZrO_2. На выделение кристаллич. фазы влияет состав глазури. Так, при содержании в глазурях щел. окислов >20% и SiO_2 >54% циркон удерживается в стекле и не выкристаллизовывается при охлаждении. Циркониевые глазури с содержанием щел. окислов в пределах 10—16% являются хорошо заглушенными как на облицовочных плитках, так и на белых и окрашенных санитарно-строительных изделиях при обжиге в интервале т-р 1150—1200°. Восстановительная среда и наличие сажистого углерода в печи не оказывают заметного влияния на заглушенность циркониевых глазурей, но вызывают вскипание, как и всех глазурей со сравнительно низкой т-рой размягчения. Глушение оловянных глазурей вызывается кристаллич. фазой SnO_2 как первичной, так и выкристаллизовавшейся из расплава при охлаждении. Степень заглушенности тем выше, чем выше дисперсность исходной SnO_2; она также зависит от состава глазури и газовой среды в печи. Установлено, что Na_2O и BaO задерживают кристаллизацию SnO_2 из расплава, а ZnO и Al_2O_3 способствуют ей. Восстановительная среда в печи вызывает резкое снижение заглушенности оловянной глазури вследствие восстановления окиси Sn до закиси, которая легко растворяется в глазури. С. Т.

33202. Глазури для канализационных труб с температурой обжига 1100°. Кордонская Р. К., Тр. Всес. н.-и. ин-та строит. керамики, 1955, № 10, 56—64

Излагаются результаты работ по подбору бессвинцовых, из недефицитного сырья, глазурей для канализационных труб с т-рой обжига 1080—1100°. Наилучшей для этой цели оказалась глазурь с высоким содержанием марганцовой руды и местных глин, ее молекулярная ф-ла: K_2O 0,07, Na_2O 0,21, CaO 0,41, MgO 0,06, MnO 0,24, Al_2O_3 0,34, Fe_2O_3 0,07, SiO_2 2,7. Как в лабор. условиях, так и при обжиге в туннельных печах эта

глазурь на Кудиновском керамич. з-де дала ровные блестящие покрытия. В состав глазури входила местная кудиновская глина. В целях дальнейшего снижения т-ры обжига эта глина была заменена легкоплавкой красной глиной Буньковского месторождения, которая дала хорошие результаты при т-ре обжига 1080°. В настоящее время эта глазурь принята Кудиновским з-дом для покрытия канализационных труб. Установлено, что для нанесения необходимой толщины покрытия плотность глазурного шликера должна характеризоваться уд. в. 1,34. С. Т.

33203. Очень белая глазурь для гончарных изделий. Кокс (A very white glaze for stoneware. Cox Paul E.), Ceramic Age, 1955, **66**, № 3, 41—42 (англ.)

Глазурь состава (в вес. ч.): полевой шпат 167, волластанит 81 и илистый песчаник 105, отвечающая молекулярной ф-ле: 0,3 K_2O, 0,7 CaO, 0,345 Al_2O_3, 4,115 SiO_2, при обжиге в пределах 960—1160° дает исключительно белую глухую глазурь, способную полностью заглушать даже красный кирпич. С дальнейшим повышением т-ры обжига глазури заглушенность ее падает и при 1250—1280° она становится прозрачной. По мнению автора, большую роль в придании таких свойств глазури играет применение плотного илистого песчаника из штата Луизиана, который при помоле в шаровой мельнице дает высококоллоидальную суспензию. Анализ этого песчаника показал следующие результаты (в %): 92,4 SiO_2, 0,60 Fe_2O_3, 4,40 Al_2O_3, п. п. п. 2,55. С. Т.

33204. Проблема цека. Часть I. Причины и средства устранения. Вильямсон (The problem of crazing. Part I. Causes and remedies. Williamson W. O.), Clay Prod. J. Australia, 1955, **22**, № 9, 3, 5, 7, 9 (англ.)

Рассмотрены причины, вызывающие цек фаянсовых изделий и обычные методы его предотвращения. Указаны три основные вида цека (появляющийся во время обжига или сразу после обжига; «задержанный»; связанный со сжатием цементной основы, на которой укреплены керамич. изделия). Рассмотрена связь между относительными величинами термич. расширения изделий и глазури и влияние формы кремнезема, входящего в состав материала, толщины слоя глазури на изделии, состава глазури и образования промежуточного слоя между материалом и глазурью. М. К.

33205. Проблема цека. Часть II. Оценка подгонки глазури и склонности к образованию цека. Вильямсон (The problem of crazing. Part II. Assessing glaze-fit and crazability. Williamson W. O.), Clay Prod. J. Australia, 1955, **22**, № 10, 3,5,7,9 (англ.)

Указано, что склонность к образованию цека уменьшается, когда термич. расширение черепка больше, чем у глазури, так как глазурь в таком случае испытывает не растягивающие, а сжимающие усилия. Рассмотрены различные методы измерения термич. расширения: нагрев со скоростью 200 град/час отдельно изготовленных образцов глазури (до 400°) и массы (до 650°) в трубчатой печи; метод Штегера и Блекли; кольцевой метод; по прогибу глазурованных образцов; по величине временного сопротивления изгибу; по форме трещин после удара; оптич. и расчетные методы. Описаны методы испытания готовых изделий (чередование нагрева в горячей воде и охлаждения в воде при 15°; нагревание до высоких т-р; испытания в автоклаве при различных давлениях пара). М. К.

33206. Техника художественного эмалирования. Переплав. Ланг (Kunstemailtechnik. Der Ueberschmelz. Lang Karl), Keram. Z., 1955, **7**, № 1, 24—25 (нем.)

К технике переплава эмали относится наплавление ее на различные металлич. поверхности в один или несколько приемов с применением различно окрашенных флюсов. Описаны различные переплавы. С. Т.

33207. Исследование кристаллизации двуокиси титана в эмали. Варгин В. В., Сендерович В. Я., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1955, № 34, 38—44

Изучение кристаллизационной способности эмалей в системе SiO_2—Na_2O—TiO_2 проведено политермич. методом в градиентной печи. Показано, что TiO_2 выделяется в виде анатаза или рутила при отношении TiO_2: :Na_2O>1. В сплавах, содержащих <50% SiO_2, выделяется титанат натрия. Введение в состав K_2O, BaO и CaO препятствуют кристаллизации TiO_2, а ZnO, MgO и особенно B_2O_3 и Al_2O_3 — способствуют. Глушение безборных составов начинается при содержании 21% TiO_2 (TiO_2 : Na_2O=1). Для сплава с 20% B_2O_3 глушение начинается при 11% TiO_2. Авторы используют кристаллохимию для объяснения поведения TiO_2 в эмалях. Полученные закономерности использованы для составления рациональной рецептуры титановых эмалей. К. А.

33208. Покрытие эмалью методами погружения. I. Сесил (Dipping methods for vitreous enamel. I. Cecil P. S.), Prod. Finishing, 1954, **7**, № 11, 74—78, 106 (англ.)

Обзор. Способы и приспособления для покрытия изделий эмалевым шликером путем погружения. К. А.

33209. Рациональное эмалирование холодильников. Фибиг (Zweckmäßige Kühlschrankemaillierung. Fiebig F. W.), Glas-Email-Keramo-Technik, 1954, **5**, № 12, 441—442 (нем.; рез. англ., франц.)

Во время обжига детали холодильников деформируются, что вызывает затруднения при последующем их монтаже. Детали обжигают на 3-гранных штангах или шпильках. В случае неправильного обжига возникает нежелательная окраска титановых эмалей, а также деформация (Д) изделий вследствие неравномерного нагревания и расширения. Неравномерные сварные швы также вызывают Д. Для устранения Д рекомендуется устанавливать в печи ⩾5—7 длинных сваренных 3-гранных штанг, а садку загружать без решетки. Неравномерное покрытие грунтом, а также покрытие толстым слоем грунта снаружи изделия приводит к Д. Покрытие грунтом способом погружения обеспечивает более равномерное покрытие, чем пульверизация. Лучшие результаты получают при помоле грунта, соответствующем остатку 7—9 *мл* на сите Пемко, и весе влажного 2-стороннего слоя грунта 35—40 *г* на пластинке 25×25 *см*. Необходимо выбирать легкоплавкие грунтовые эмали. Современные покровные эмали типа титановых наносят тонким слоем и они не вызывают Д. К. А.

33210. Глушащие свойства титановой эмалевой фритты. Дифференциальные термические анализы. Имото, Хирао (チタン琺瑯フリットの乳白特性.示差熱分析について. 井本文夫, 平尾一成). 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1955, **63**. № 708, 198—202 (япон.; рез. англ.)

Фритты эмалей, глушенных двуокисью Ti, с закономерно меняющимся составом, подвергались дифференциально-термическому анализу. Для определения кристаллов, выделяющихся из стекловидной фазы, использовался рентгеноструктурный метод. Два эффекта, первый — медленный эндотермич. и второй — резкий экзотермич., наблюдались соответственно при 450—550° и 550—750°. Первый, повидимому, вызывается стабилизацией закаленного стекла, так как результаты дилатометрич. измерений указывают на то, что точки перехода и размягчения лежат около этой т-ры, второй эффект может быть объяснен кристаллизацией анатаза или рутила. Другой эндотермич. эффект, появляющийся при боле высоких т-рах, возможно вызывается

уплотнением порошкообразных образцов, происходящим при т-ре более высокой, чем т-ра размягчения. Он имеет поэтому второстепенное значение. Переход анатаза в рутил идет настолько медленно, что не дает эффекта на термограмме. С уменьшением содержания двуокиси Ti эффект уменьшается и сдвигается в сторону более высоких т-р, это является результатом уменьшения степени пересыщения. Тот же эффект вызывается уменьшением содержания F, что может быть объяснено увеличением размеров кристаллитов. Изменение окраски нормально обожженных фритт, содержащих различные кол-ва F, подтверждает справедливость этого вывода авторов. Замена B_2O_3 на P_2O_5 смещает эффект в сторону высоких т-р. Кривая, однако, не меняется в отношении эффекта стабилизации двуокиси Ti. В. Я.

33211. **Двуокись титана в эмали. II. Бюрен** (Titaandioxyde in email. II. Buren H. J. van), Chem. weekbl., 1954, **50**, № 37, 629—638 (голл.)
Сообщение I см. РЖХим, 1956, 16808.

33212. **Перспективы народного хозяйства Чехословакии. Развитие производства тонкой технической керамики в Чехословакии. Рудл** (Výhledy národního hospodářství ČSR. Rozvoj výroby jemné technické keramiky v ČSR. Rudl Richard), Za socialist. vědu a techn., 1955, 5, № 9, 405—409 (чеш.)

33213. **Влияние кварца на прочность фарфора. Марцаль** (Einfluß des Quarzes auf die Porzellanfestigkeit. Marzahl Hans), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1955, **32**, № 7, 203—211 (нем.)
Фарфор является гетерог. материалом, в основной стекловидной фазе которого находятся кристаллы муллита, кварца, кристобалита и тридимита, обладающие различными физ. свойствами, особенно величинами коэфф. расширения. Сжатие кристаллов при охлаждении в 2 раза больше окружающей их стекловидной фазы, в результате чего в последней возникают напряжения сжатия, увеличивающие механич. прочность фарфора. Математически доказывается, что разница в коэфф. расширения кварца и стекловидной фазы ведет к сжатию последней в фарфоре и увеличению механич. прочности последнего. Дается ур-ние для расчета этого напряжения и его зависимости от дисперсности кварца. Согласно этому ур-нию определенной величине кварца отвечает максим. напряжение. Правильность этих выводов подтверждается точными эксперим. данными. С. Т.

33214. **Химический фарфор. Леле** (Chemical porcelain. Lele R. V.), Centr. Glass and Ceram. Res. Inst. Bull., 1955, 2, № 1, 5—13 (англ.).
На основе изучения свойств отечественных каолинов индийский Центральный исследовательский ин-т стекла и керамики разработал рецептуру и технологич. процесс получения основных видов хим. фарфора для лабор. тиглей, выпаривательных чаш и лодочек сжигания. При сравнении кварцевых и бескварцевых составов установлено, что наличие кварца в массе не является препятствием к получению термически стойкого фарфора. В целях максим. превращения каолина в муллит часть его вводилась в массу в предварительно прокаленном состоянии при 1400° в течение 1 часа. В массу добавлялся 1% MgO как катализатора, ускоряющего процесс муллитизации каолина. В целях уменьшения в фарфоре кристаллич. формы кремнекислоты кварц предварительно прокаливался с выдержкой в течение часа при 1300° для перевода его в кристобалит. Последний легко растворяется в стекловидной фазе и обладает из всех компонентов фарфора наименьшим коэфф. расширения, что увеличивает термостойкость фарфора. Отмечается большое значение для получения высококачественного хим. фарфора дисперсности частиц кварца и полевого шпата. Так, модуль изгиба фарфора повышается на 84% при замене частиц кварца в 45 μ на частицы в 10 μ. Применение тонкомолотого шпата (0% остатка на сите в 10 000 *отв/см²*) ведет к более полному образованию муллита, снижению т-ры образования фарфора и повышению его просвечиваемости. Тигли и выпарительные чаши изготовлялись методом литья. Толщина стенок была в пределах 1,6—0,8 *мм* при уд. весе шликера 1,87. Утильный обжиг производился на т-ру 1000° и политой на 1435°. Средний вес глазурного покрытия по отношению к черепку составлял 12,6%. Приводится ряд таблиц со сравнительными характеристиками полученного хим. фарфора. С. Т.

33215. **Новый электроизоляционный слюдяной материал на эпоксидном связующем.**—(New epoxy-bonded mica insulation.—), Mater. and Methods, 1955, **41**, № 6, 112—113 (англ.)
Описан материал типа миканита из отходов слюды, в котором в качестве связующего применена эпоксидная смола. При давл. 1500 *кг/см²* и 200° шеллачный миканит растрескивается, а новый материал остается неизмененным. Приводится таблица свойств образцов из нового материала. С. Т.

33216. **Литые глиноземистые автоизоляторы. Балкевич В. Л.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та строит. керамики, 1955, вып. 10, 187—196
Излагаются результаты испытаний основных свойств муллитовых изоляторов для запальных свечей, изготовленных методом горячего литья под давлением из масс с термопластичной связкой. Установлено, что эти изоляторы по механич. прочности незначительно уступают уралитовым, выше тальковых и глиноземных, изготовленных методом вытачивания. В отношении электрич. прочности они имеют более высокие показатели, чем уралитовые, и по водопоглощению дают меньшие значения, чем уралитовые и тальковые. С. Т.

33217. **Белый литой камень. Зверев Л. В., Рашин Г. А.** В сб.: Исследования по прикл. химии, М.-Л., Изд-во АН СССР, 1955, 270—282
Описаны лабор. исследования по разработке белого литого строительного камня из смесей кварцевого песка с доломитом. Составы расплавов для каменного литья варьировали в широкой области системы SiO_2—Al_2O_3—MgO—CaO. Установлено, что наилучшее соответствие всем требованиям к искомому материалу обнаруживает расплав, по составу близкий к тройной эвтектике диопсид — волластонит — тридимит. Его рецептура (в *кг*): кварцевый песок 63,9, доломит 39,5, мрамор 28,8, плавиковый шпат 3,0. Добавка плавикового шпата снижает т-ру плавления, увеличивает литейные качества расплава и его кристаллизационную способность, способствует получению белого цвета отливки. Расплавление и гомогенизация шихты указанного состава происходит при 1400—1420° в течение 30 мин. Получение однородной мелкокристаллич. структуры достигалось отжигом при 900—1000° в течение часа. Изучение микроструктуры показало, что литой камень обладает достаточно полной и совершенной кристаллизацией (примерно на 90%) и равномернозернистой структурой, определяющейся кристаллизацией основной минер. фазы — диопсида. Установлено, что наиболее перспективными являются расплавы, при кристаллизации которых происходит преимущественное образование кальций-магнезиального пироксена, чистого диопсида или твердых р-ров SiO_2, $CaSiO_3$, $MgSiO_3$, $CaAl_2SiO_6$ в диопсиде. Г. М.

33218. **Нанесение растворов керамических покрытий методом распыления. Роз** (New solution ceramic coatings can be sprayed. Rose Kenneth), Mater. and Methods, 1955, **41**, № 2, 107—108 (англ.)
Огнеупорные окисные покрытия образуются при нанесении водн. р-ра окисла распылением из пистолета на

предварительно подогретую поверхность. Т-ра подогрева поверхности, защищаемой пленкой, должна быть достаточной, чтобы удалить влагу и восстановить соль до окисла, связывающегося с поверхностью силами молекулярного взаимодействия. Пределы колебаний т-ры 204—371°. Для защищенных пленок применяются окислы Zr, Cr, Ti, Ce и Mg, а также некоторые фосфаты, силикаты, фторсиликаты, обеспечивающие коррозионн и теплоустойчивость изделий, хорошие диэлектрич. свойства. Защитные покрытия могут применяться для различных керамич. изделий, работающих при высоких т-рах (напр., термопарах), а также для металлич. изделий. Г. М.

33219. Обзор методов производства строительного кирпича в Англии и США. Уитакер (Some impressions of the brick industry in Great Britain and the U. S. A. Whitaker L. R.), Claycraft, 1955, 28, № 12, 799—805 (англ.)

90% выпускаемого в США кирпича изготавливается на ленточных прессах с проволочным резательным аппаратом. Влажность массы, из которой формуют кирпич, в Англии выше, чем в США и механизация транспортировки разработана применительно к более влажному сырцу. Дырчатый кирпич с большим числом малых отверстий диам. 6,4—12,7 *мм* распространен в Европе и по сравнению с кирпичом с отверстиями большего диаметра он обладает лучшими теплоизоляционными свойствами, так как при кладке стен отверстия кирпича малого диаметра не заполняются строительным р-ром. США не применяют пресса для сухого и полусухого прессования кирпичей. Плотность обожженного кирпича и степень его спекания в США выше, чем в Англии. В. З.

33220. Расширение и износ керамических масс. Хьюбер, Милн (Expansion and deterioration of ceramic bodies. Hueber H. V., Milne Angela A.), Nature, 1955, 176, № 4480, 509 (англ.)

Расширение при регидратации керамич. масс, обожженных при т-рах >950°, объясняется образованием цеолита, главным образом пермутита. Старение керамич. масс как результат расширения представляет исключительный случай, в основном же оно вызывается действием мороза или солей. Показано, что расширение изделий можно снизить добавкой в массу извести или магнезита и что карбонат Ba может легко стабилизировать обожженные массы. Г. М.

33221. Снижение содержания воды в сырой керамической массе. Янак, Станик (Zníženie obsahu rozrábacej vody v keramickom ceste. Janák O., Staník V.), Stavivo, 1955, 33, № 11, 368—371 (словац.; рез. русс., нем.)

В качестве пластификаторов в разных отраслях силикатной пром-сти применяют: «дубосол» (смесь натриевых солей алкил-, алкиларил- и циклоалкиларилсульфокислот), пластификатор «S» (в основном состоящий из соли лигнинсульфоновой к-ты), пластификатор «WS» (изготовлен на базе лигнинсульфоновой к-ты). Пластификатор «S» оказывает благоприятное влияние на снижение содержания воды в керамич. массе при одинаковой плотности массы. Он способствует повышению производительности сушилок и применим в разных керамич. произ-вах (шамотном, кирпичном, при применении шликерного способа формовки, при применении тощих масс и т. д.). С. Е.

33222. Кирпичная промышленность и ее сырье. Феттер (Die Ziegelindustrie und ihre Rohstoffe. Vetter Hans), Euro—Ceramic, 1955, 5, № 3 58—60 (нем.)

Рассмотрение сырьевой базы кирпичной пром-сти Германии. Предыдущее сообщение см. Euro-Ceramic, 1954, 4, № 12, 340—342. Е. Ш.

33223. Опыт по определению водопоглощения или коэффициента насыщения кирпичей. Брейер (Zur praktischen Durchführung des Versuches zur Ermittlung der graduellen Wasseraufnahme oder des Sättigungskoeffizienten von Ziegeln. Breyer H.),Ziegelindustrie, 1955, 8, № 16, 611—615 (нем.)

Предлагается использовать в качестве критерия морозостойкости кирпича коэфф. насыщения $S=A/Ad$, где A — водопоглощение в обычных условиях, Ad— максим. водопоглощение. По Дитцелю изделия с $S\geqslant 0,9$ не морозостойки, при $S=0,8—0,9$ могут разрушаться при замораживании, а при $S<0,8$ морозостойки. При подготовке образцов для определения водопоглощения рекомендуется 3-дневная предварительная сушка изделий. Проведено исследование по выявлению наиболее удовлетворительной методики определения S на базе 6 различных методов определения максим. водопоглощения. Наилучшей методикой определения признана методика по DIN 52103 C. Г. М.

33224. Некоторые соображения о свойствах глиняного кирпича, полученного способом полусухого прессования. Часть I. Прочность сырца. Уэст (Some observations on the properties of dust-pressed earthenware tiles—Part I. Green strength. West H.W.H.), Claycraft, 1955, 28, № 12, 790—795 (англ.)

Исследовалось влияние условий прессования на прочность (П) сырца. Установлено, что П сырца на изгиб изменяется с плотностью сырца, которая зависит от влажности порошка и давления прессования. Существует крит. соотношение между влажностью и давлением, при котором достигается крит. плотность сырца. Если влажность порошка превышает крит. величину, П сырца на изгиб постепенно снижается. Деформация сырца при разрушении происходит по-разному в зависимости от того, была ли влажность выше или ниже крит. величины. В связи с тем, что П сырца на изгиб может быть оценена на основании значений его плотности в отпрессованном виде, был разработан стандартный метод определения П сырца на изгиб без разрушения образцов. В. З.

33225. Противоморозное действие разных химических добавок. Сизов В. Н., Бюл. строит. техники, 1955, № 10, 3—5

Рекомендуется применение следующих противоморозных добавок (в %): хлористый натрий 5, хлористый аммоний 6, хлористый кальций 7, хлорированная вода с плотностью 1,08. Нецелесообразно применение нижних пределов конц-ий противоморозных добавок при слабых морозах (до —10°). Опыты показали, что бутовую кладку экономично выполнять на р-ре с добавкой хлористого натрия. В связи с появлением высолов на поверхности штукатурки не рекомендуется применение добавок хлористого натрия и хлористого кальция для штукатурных работ в зданиях, к отделке которых предъявляются повышенные требования. Е. Ш.

33226. Старение и морозостойкость кирпича. Котов В., Алексеев Г., Строит. материалы, 1955, № 6, 17—20

Рассматривается связь морозостойкости (М) кирпича, изготовленного из карбонатных глин, с естественным и искусств. старением. Изменение коэфф. М обусловливается процессами гидратации SiO_2 и CaO, что должно учитываться при определении М подобных изделий. Для наиболее удовлетворительной характеристики М рекомендуется применять дилатометрич. метод, описанный в статье. Изучена зависимость М кирпича от структурообразования при формовании. Дополнительное введение отощителей в шихту обусловливает появление жесткого скелета, препятствующего неравномерному уплотнению и перераспределению влаги. Г. М.

33227. О коэффициенте морозостойкости для кирпича из известковистого сырья. Рунская Т. Н., Науч.

зап. Львовск. политехн. ин-та, 1955, № 23, 111—121

Глины, содержащие в своем составе примесь известняка, распределенного равномерно по всей массе сырья, после обжига дают неморозоустойчивый черепок. Е. Ш.

33228. **Классификация и свойства обычного кирпича. Лепенгль** (Classement et propriétés des briques communes. Lépingle Marcel), Bull. Soc. franç. céram., 1955, № 26, 2—8 (франц.; рез. англ., нем.)

Дана бельгийская классификация обыкновенного (сплошного) глиняного кирпича. Эти изделия рассматриваются как полуприродные материалы, показатели которых в значительной степени зависят от характеристики применяемых глин. Между свойствами изделий имеется зависимость, на основе которой построена классификация. Однако, если строго придерживаться этой классификации, некоторые образцы качеств. материалов могут быть забракованы. И. К.

33229. **Современное кирпично-черепичное производство. Пальковский** (Die moderne Ziegelei. Palkowsky E.), Tonind.-Ztg, 1955, 79, № 1/2, 8—9 (нем.)

Описывается новый з-д для изготовления черепицы и кирпича с суточной производительностью 36 тыс. штук черепицы или 72 тыс. штук дырчатого кирпича. М. С.

33230. **О видах топлива и их поведении при обжиге в керамическом производстве. Феттер** (Über Brennstoffe und ihr Brennverhalten im keramischen Betrieb. Vetter Hans), Ziegelindustrie, 1955, 8, № 19, 705—708 (нем.)

33231. **Обжиг грубокерамических изделий в туннельных печах. Меррей** (Tunnel kiln firing of heavy clay products. Murray B. M.), Clay Prod. J., 1953, 20, № 11, 11, 13 (англ.)

См. РЖХим, 1954, 15172.

33232. **Вопросы комбинированных сушильно-обжиговых операций. Фрейм** (Problems of dryer-kiln combination operations. Frame Dudley P.), Brit. Clayworker, 1954, 63, № 749, 184—185 (англ.)

Рассматриваются вопросы объединения сушилки с обжигательной туннельной печью в один агрегат. Т-ра воздуха для сушки регулируется путем увеличения подачи воздуха в горелки или разбавлением горячего воздуха — атмосферным. Во избежание попадания дымовых газов из печи в сушило у свода устраиваются воздушные экраны или завесы. Размягчение кирпича при входе в сушило (в зимних условиях), вызванное конденсацией влаги, уменьшается или путем установки двух рециркуляционных вентиляторов, благодаря чему значительно снижается точка росы, или же предварительным подогревом вагонеток с сырцом перед сушкой. Большое значение придается правильной укладке материала на вагонетку, в центральной части которой должен быть широкий канал для газов. Г. Ф.

33233. **Достижения в области обжига в туннельных печах в промышленности строительной керамики. Харкорт, Рид** (Recent developments in tunnel kiln firing in the heavy clay industry. Harcourt Edward L., Reed Richard J.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1953, 32, № 12, 417—420 (англ.)

Описаны способы автоматич. регулирования т-ры и атмосферы в печи. Равномерность нагрева материала достигается правильным размещением горелок, в частности установкой в зоне подогрева дополнительных горелок на уровне пода вагонетки. Местные перегревы материала устраняются тем, что пламя от горелок направлено на стенку туннеля, расположенного ниже материала, а также применением горелок с очень коротким пламенем. Применяется новый способ достижения равномерности нагрева за счет повышения коэфф. избытка воздуха для горения: окислительная атмосфера не влияет на качество продукции. Приводится график для определения коэфф. избытка воздуха в зависимости от т-ры горячих газов и коэфф. использования топлива. Описаны испытанные на практике системы безопасности, автоматически отключающие подачу топлива при возникновении неполадок. Рассматривается 3 типа газовых горелок. Г. Ф.

33234. **К вопросу об обжиге кирпича по методу Дуванова. Шрейтер** (Zur Frage der Luft beim Ziegelbrand im Ringofen. Schreiter Heinz), Silikattechnik, 1955, 6, № 8, 351—353 (нем.)

Рассматриваются теоретич. основы обжига кирпича по методу Дуванова. Главное внимание уделяется обоснованию повышенной скорости огня. Изучались связь производительности печи с необходимым объемом воздуха, связь оптимального объема воздуха с регенерируемым теплом садки в зоне охлаждения, коэфф. избытка воздуха в кольцевой печи, обжиг кирпича без предварительной сушки. Г. М.

33235. **Минералогические расчеты основных огнеупоров. Часть II. Чер** (Bázikus tűzállóanyagok ásványtani számításai. II Rész. Cser Arisztid), Kohasz. lapok, 1953, 8, № 7, 162—164 (венг.)

Часть I см. РЖХим, 1955, 55762.

33236. **Влияние добавок окислов щелочноземельных металлов на электропроводность огнеупорной глины при повышенных температурах. Будников П. П., Тресвятский С. Г.,** Огнеупоры, 1955, № 8, 369—371

Исследовано влияние добавок BeO, SrO, BaO, CaO, MgO на величину уд. электросопротивления латненской глины ЛТ-2. Добавки вводились в кол-ве 0,01 моль на 100 *г* глины. Для достижения равномерного распределения добавки дважды обжигались при 1000° в течение 2 час.; после каждого обжига их измельчали и из порошка вновь прессовали образцы. Окончательный обжиг производился при 1300°; пористость образцов была 25—30%. Добавки щел.-зем. окислов увеличивают электросопротивление. По возрастающей степени влияния окислы металлов располагаются в следующий ряд: BeO, SrO—BaO, CaO, MgO. Наиболее эффективна добавка MgO: уд. сопротивление при 700° достигает $487 \cdot 10^3$ *ом см* против $34{,}8 \cdot 10^3$ без добавок, т. е. увеличивается в 14 раз. Влияние добавки MgO на глину было изучено дополнительно при 2,4,7 и 10 вес.%. Измерение уд. сопротивления при 600—750° показало, что максим. сопротивление имеет место при добавке 4 вес.% или 0,01 моль MgO на 100 *г* глины. Шамотные изделия из глины с добавкой MgO могут применяться в электропечах. Введение указанных добавок приводит к изменению состава стекловидной фазы и к образованию более прочных связей между катионами и кремнеземисто-глиноземистой основой материала, что и является вероятной причиной повышения уд. электросопротивления огнеупорной глины. В. З.

33237. **Испытание огнеупорных материалов на газопроницаемость. Скалла, Фишер** (Die Gasdurchlässigkeitsprüfung und ihre Anwendungsmöglichkeiten bei der Qualitätskontrolle feuerfester Baustoffe. Skalla Norbert, Fischer Peter), Tonind.-Ztg., 1955, 79, № 19—20 303—310 (нем.)

33238. **Методика определения разрушаемости огнеупора при взаимодействии с расплавами. Колдаев Б. Г., Владыченская В. В.,** Материалы по обмену передов. опытом и науч. достиж. в мед. пром-сти, 1955, № 4, 20—24

Отличительной особенностью поведения полукислых шамотных огнеупоров при использовании их для бассейнов стекловаренных печей является отсутствие загрязнения стекломассы камнем и свилью наряду с невысокой общей устойчивостью огнеупоров к воздействию расплавленного стекла. Для оценки качества огнеупо-

ров была разработана новая методика. Отличительной ее особенностью является определение степени хим. взаимодействия огнеупора с расплавом соды или сульфата натрия по потере CO_2 или SO_3, с последующим определением степени разрушения огнеупора, вызванного хим. взаимодействием, по потере веса испытуемого образца после выщелачивания образца водой. Метод основан на том, что химически чистая сода плавится практически без разложения. Определение, проведенное при 1000° вместо 1450° в существующих методах, показало, что наименее устойчивым является шамотный брус Щербинского з-да, а наиболее устойчивым — опытный корундовый керамич. брус Солнечногорского з-да. В. З.

33239. Объемно-структурные изменения, связанные с фазовыми превращениями при обжиге муллито-корундовых огнеупоров. Полубояринов Д. Н., Попильский Р. Я., Стерлядкина З. К., Огнеупоры, 1955, № 7, 315—325

Проведено исследование процесса расширения, наблюдающегося во время обжига огнеупоров, изготовленных на основе муллито-корундового наполнителя и глиняной связки. В отличие от предыдущих работ был применен способ непрерывного наблюдения за изменениями размеров образцов в процессе их обжига на приборе Келера и Веселовой. В качестве наполнителя применялась обожженная при 1575—1650° смесь из часов-ярской глины марки Ч-1 и мокромолотого глинозема марки Г-1 с содержанием Al_2O_3 64,2—90,3%, которая затем измельчалась, а также чистый электроплавленный корунд. Массы составлялись из указанных наполнителей и глины Ч-1, из которых прессовались цилиндры (диам. 25 *мм*, высотой 50 *мм*) для определения объемных изменений при непрерывном нагревании максимум до 1550°. Изучено влияние вторичного муллитообразования в тонкозернистых массах, значение зернового состава муллито-корундового наполнителя, влияние степени измельчения глины, температурного режима обжига, предварительной термообработки наполнителя, влияние технич. глинозема. Принятая методика непрерывного наблюдения за изменением линейных размеров образцов при их обжиге позволила выявить динамику объемных изменений, связанных с р-цией образования вторичного муллита, и охарактеризовать влияние основных технологич. факторов на этот процесс. В. З.

33240. Поведение хромомагнезитовых огнеупоров при повторных обжигах. Зубаков С. М., Балах И. К., Огнеупоры, 1955, № 8, 361—369

Было изучено поведение хромомагнезитовых изделий различного состава при длительных воздействиях высоких т-р путем применения повторных обжигов. Исследования проводились на образцах, вырезанных из двух типов нормальных хромомагнезитовых изделий заводского произ-ва, и на 18 образцах различного состава, изготовленных в лаборатории и отличающихся друг от друга рецептурой (хромомагнезитовые, магнезитохромитовые и хромитовые) и зерновым составом. Обжиг образцов осуществлялся при 1600° с 4-часовой выдержкой. Повторные обжиги в кол-ве 5—15 раз велись при 1630—1650° и 4-часовой выдержке с охлаждением в печи в течение 72—80 час. Влияние повторных обжигов определялось по изменению об. веса, линейной усадке и кажущейся пористости образцов. Для суждения о ходе р-ции взаимодействия MgO с хромпикотитом руды определялась свободная MgO; изучалась микроструктура образцов. Приведены результаты исследований и дан их анализ. Исследования показали, что в хромомагнезитовых огнеупорах при повторных обжигах происходит существенное изменение фазового состава, рост зерен периклаза, хромита и магнезиоферрита; в зависимости от состава изделия могут спекаться или разрыхляться и могут образовываться дефекты (посечки, трещины, выкрашивание зерен хромита). Диффузионные процессы, начавшиеся в хромомагнезитовых огнеупорах при первичном обжиге, требуют для своего завершения длительного воздействия высоких т-р. В. З.

33241. Влияние окраски шамотного черепка на его стойкость в службе. Ковальчук Е. И., Литвинова Т. И., Огнеупоры, 1955, № 8, 349—352

Практика эксплуатации сталеразливочных ковшей с шамотной футеровкой показала резкое снижение стойкости: с 9—11 плавок до 6 вследствие интенсивного износа темной части шамотного кирпича. Установлено, что по хим. составу и по пористости различия между этими участками почти нет; огнеупорность темной части значительно ниже, чем у светлой (1650—1660° вместо 1690—1700°) за счет повышенного содержания стеклофазы, что и обусловливает низкую стойкость кирпича в ковше. Наличие темной сердцевины представляет собой существенный дефект для всего сталеразливочного припаса, такой кирпич не должен использоваться в сталеразливочном процессе. Рекомендуется при пересмотре ГОСТ обусловить бракование кирпичей с подобным дефектом. Дано примечание редакции, в котором уточняется, что образование дефекта происходит не только от содержания органич. в-в в сырье, но может быть результатом проникновения в кирпич органич. в-в из среды печного пространства в процессе обжига. В. З.

33242. Производство ковшевого кирпича из глины Кумакского месторождения. Ольховский И. А., Панасенко Д. С., Огнеупоры, 1955, № 7, 298—302

При произ-ве ковшевого кирпича из высокопластичной глины Кумакского месторождения по пластичному способу прессования имел место значительный брак изделий из-за высокой пористости, наличия посечек и трещин и неправильных размеров изделий. Опыты по изменению технологич. режимов при сохранении пластич. способа прессования не дали положительных результатов, что объясняется высокими и нестабильными значениями усадки Кумакской глины (16—30%) и небольшим температурным интервалом спекания. Проведены опыты полусухого прессования ковшевого кирпича при содержании шамота 70 и 80%. В состав шамота, обладающего водопоглощением 5%, добавляется 10—15% боя бракованных изделий. Смесь из молотого шамота и глины увлажняется глиняным шликером с добавкой сульфитно-спиртовой барды. Соотношение глины и шамота 20 : 80, влажность массы для прессования 5—6%; прессование производится при давл. 1000 $кГ/см^2$, обжиг осуществляется без предварительной сушки сырца при 1300—1340°. Свойства полученного многошамотного кирпича: кажущаяся пористость 14,4—17,6%; об. в. 2,11—2,18 $г/см^3$; предел прочности при сжатии 282—520 $кГ/см^2$; т-ра начала деформации под нагрузкой 2 $кГ/см^2$ 1380—1460°, 4%-ное сжатие 1480—1560°, 40%-ное 1570—1600°. Кол-во брака стало значительно меньшим, а размеры кирпичей более точными, чем при технологии пластичного прессования. Стойкость опытного кирпича в сталеразливочных 70-*т* ковшах составила 13—15 плавок против 9 для кирпича, полученного пластичным прессованием, что объясняется пониженной пористостью кирпича (14,4—17,6% вместо 22,5—24%), повышенной т-рой начала деформации под нагрузкой и возможностью более тщательной укладки кирпича при футеровке ковша благодаря хорошей геометрии кирпича. Произ-во ковшевого кирпича на Орско-Халиловском металлургич. комбинате переведено на полусухое прессование. В. З.

33243. Спекание магнезии для получения огнеупорных материалов. Чирилли (Sinterizzazione della magnesia da destinarsi alla fabbricazione dei refrattari. Cirilli V.), Metallurgia ital., 1954, **46**, № 9, 313—316 (итал.)

Описывается влияние различных минерализующих в-в, которые при соответствующей т-ре образуют небольшое кол-во жидкой фазы, в результате чего кристаллы периклаза вырастают до требуемых размеров. Кратко рассматривается минерализующее действие FeO, взятой отдельно или в соединении с CaO, SiO_2 и Al_2O_3; изучено влияние окислительной и восстановительной среды на огнеупорность полученных огнеупорных материалов. Н. И.

33244. Производство огнеупоров на базе местного сырья. Синянский, Петри, Соломон (Fabricarea produselor refractare pe bază de materii prime indigene. Siniansky V., Petri I., Solomon L.), Metalurgia şi constr. maş., 1955, **7**, № 8, 69—72 (рум.)

В связи с дефицитностью шамота и наличием богатых сырьевых залежей бокситов, кварцитов, серпентинов и доломитов авторы в порядке дискуссии предлагают заменить шамотовые и магнезитовые огнеупоры на глиноземистые, кремнеземистые, форстеритовые, доломитовые и полукислые материалы. Перечислены огнеупоры, применяемые в настоящее время для футеровки различных печей черной и цветной металлургии, в пром-сти строительных материалов, хим., стекольной, фарфоровой и других. Рекомендуются соответствующие недефицитные заменители для каждого случая. Я. М.

33245. Огнеупоры в газовой промышленности.— (Refractories in the gas industry.—), Gas Times, 1955, **83**, № 848, 341—342 (англ.)

Огнеупоры, применяемые в газовой пром-сти, должны иметь достаточно высокую огнеупорность, теплопроводность и механическую прочность при высоких т-рах, а также быть устойчивыми к действию расплавленных шлаков и солей и к истиранию. Этим требованиям удовлетворяют шамотный кирпич и огнеупоры с содержанием $SiO_2>78\%$, предпочтительно использовать огнеупоры с содержанием $SiO_2>92\%$. Во избежание дополнительных объемных изменений такие огнеупоры должны быть хорошо обожжены. Они шлакоустойчивы и могут адсорбировать окислы железа без потери огнеупорности. Цемент для связки должен иметь свойства, близкие к свойствам огнеупора, кол-во глины в нем должно быть минимальным. В. Р.

33246. Производство огнеупорных изделий из полусухих масс в Венгерской Народной Республике. Беда (Produkcja wyrobów ogniotrwałych z mas połsuchych w Węgierskiej Republice Ludowej. Bieda Władysław), Wiadom. hutn., 1953, **9**, № 9, 20—23 (польск.)

1. Магнезитовые изделия: просеянный на виброситах спекшийся магнезит (>3 *мм*) размалывается в вальцевых мельницах, затем в трубомельницах до <0,5 *мм*; масса вылеживается 6—14 дней; для сложных фасонов добавляется р-р серной к-ты; формовка производится на гидравлич. прессах под давл. 1100 *кГ/см²*, сушка в сушилках Келлера, обжиг в туннельных печах (топливо—буроугольный генераторный газ) при 1600° (10—15 вагонеток в сутки); изделия сортируются на 4 сорта; шлифовка карборундовыми кругами. 2. Хромомагнезитовые изделия: изготовляется 2 типа изделий: Miagonit II (для цементных печей и металлургич. в зонах перехода от основных к кислым изделиям), состав 30% Cr-руды и до 70% магнезита; и Miagonit III (для сводов и головок мартеновских печей, газоходов и др.) состав 60—70% Cr-руды и 40—30% магнезита. Дробление Cr-руды на щековой дробилке и помол на вальцевой мельнице, фракция <0,5 *мм* не используется. 3. Шамотные изделия: изготовляются по полусухому методу (состав в %): 1) упрощенному —60 шамота, 40 глины; 2) более сложному—80 шамота, 12 глины, 8 барды. Прессование на гидравлич. прессах при 150—300 *кГ/см²*, обжиг в кольцевых печах при 1410—1460°. Е. С.

33247. Специальные огнеупоры для стекловаренных печей. Питман (Special refractories for glass melting furnaces. Pittman W. C.), J. Canad. Ceram. Soc., 1954, **23**, 68—76 (англ.)

Для верхнего строения стекловаренных печей применяются цирконовые и синтетич. муллитовые огнеупоры. Zr-огнеупоры применяются для горелок печей при варке фтористого опалового стекла и для печей при произ-ве стеклянного волокна. Дно, выложенное целиком из Zr толщиной в 305 *мм*, выдержало за 4 года непрерывной работы 6 кампаний, максим. износ дна составил 64 *мм*. Сообщается об опытах по применению настилов из Zr-кирпича толщиной 76, 102, 115 и 152 *мм* в качестве защитного слоя для шамотных донных брусьев. Для фидерных форкамер применяются огнеупоры муллитовые, каолиновые и цирконовые, благодаря чему качество стекольной продукции улучшается, а производительность увеличивается. Скорость разрушения спец. огнеупоров невелика, в связи с чем уменьшаются остановки на ремонт. Лотки фидера изготавливаются из силлиманита, а плунжеры — из плавленого огнеупора, состоящего из окиси Zr и глинозема. Для боросиликатного и опалового стекол применяют полностью Zr-лотки и кольца, которые служат ~30 суток, в то время как муллитовые кольца стоят всего 30 час. В зоне охлаждения фидерной форкамеры ставят мешалки, облегчающие регулирование, уменьшающие колебания в весе и т-ре капли, предотвращающие застой холодного стекла на дне лотка, обеспечивающие постоянную выдачу стекла и способствующие ликвидации воздушных пузырьков. Г. Ф.

33248. Использование специальных огнеупоров для верхнего строения ванной печи и фидеров. Нофт (Use of special refractories in super-structure and feeder. Knauft Robert W.), Brick and Clay Rec., 1954, **125**, № 1, 71—73 (англ.)

Рассмотрены условия службы огнеупора в ванной печи в зависимости от распыления щелочей, давления, т-ры и скорости газа. Указано, что в условиях ванной печи наиболее легко корродируется динасовый огнеупор, имеющий относительно высокую пористость, труднее — муллитовый огнеупор и еще более стойким является корундовый огнеупор; однако последний менее термостоек, чем муллитовый. С большим успехом может быть применен в ванных печах цирконовый огнеупор. Н. П.

33249. Огнеупоры для насадок регенераторов стекловаренных печей. Бернс (Glass furnace checker brick. Burns N.), Glass, 1954, **31**, № 9, 433—435 (англ.)

Обсуждается опыт применения в качестве материала для насадок регенераторов шамота, высокоглиноземистых огнеупоров, динаса, основных огнеупоров (хромомагнезитовых и форстеритовых) как обожженных, так и хим. связанных и цирконовых огнеупоров. Е. Г.

33250. Высокотемпературное центрифугирование для выделения из огнеупоров жидкой фазы. I. Предварительные исследования. Берч (High-temperature centrifuge for separation of the liquid phase from refractories: 1, Background studies. Birch Raymond E.), J. Amer. Ceram. Soc., 1955, **38**, № 9, 323—329 (англ.)

Для выделения из огнеупоров жидкой фазы (ЖФ), образующейся при высокой т-ре, проведены предварительные опыты, в которых опробован метод свободного истечения ЖФ в платиновый тигель под действием силы

тяжести и метод миграции ЖФ в пористые корундовые диски, свободно контактирующие с исследуемым образцом по двум плоскостям — снизу и сверху. Выделения ЖФ при 1-м методе не происходит ввиду высокого поверхностного натяжения, удерживающего ЖФ в огнеупоре; при 2-м методе происходит миграция ЖФ в корундовые диски; миграция происходит не только вниз, но и вверх. Выделенная таким образом ЖФ может представлять не только ЖФ огнеупора, но и продукты, образовавшиеся в результате р-ции в твердом и жидком состоянии между образцом и контактирующими дисками. Для преодоления этого недостатка предлагается выделять ЖФ центробежным методом в высокотемпературном поле. Вязкость шлаков основных мартеновских печей при 1600° равна 130—230 *спуаз*. Предварительные исследования центрифугирования были проведены на воде и глицерине; вязкость последнего при 20° равна 1000 *спуаз*. Опыты показали, что из пористого образца, искусственно насыщ. водой или глицерином, ЖФ может быть удалена центрифугированием. Для горячего центрифугирования может быть использован метод вращения образца при неподвижной печи или метод вращения образца с печью, аналогично применяемому при изготовлении сплавов Au в зубной технике. В. З.

33251. **Свойства немецкого динаса для мартеновских печей. Кононицкий** (Trends in german silica bricks for open-hearth furnaces. Konopicky K.), Iron and Coal Trades Rev., 1955, **171**, № 4552, 102—104 (англ.)

Динасовый кирпич со средней степенью тридимитизации и дополнительным ростом $>3\%$ проявил себя вполне положительно при службе в сводах мартеновских печей. При увеличении содержания в динасе Al_2O_3 продолжительность службы свода уменьшается. Увеличение содержания Al_2O_3 в кирпиче с 0,1 до 1,0% снижает относительную продолжительность эксплуатации печи по своду приблизительно в 5 раз. Стойкость динасового кирпича возрастает при снижении его пористости и уменьшается при увеличении его газопроницаемости. Л. П.

33252. **Литье изделий из двуокиси тория. Сен-Пьер** (Slip casting thorium dioxide. St. Pierre. P. D. S.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1955, **34**, № 7, 231—232 (англ.)

Изделия из двуокиси Th находят применение для изготовления спец. огнеупоров методом литья. Возникающие при этом трудности можно преодолеть путем использования добавки поливинилового спирта (I), который, стабилизируя шликер, увеличивает прочность отливки. Расплавленная или высокообожженная двуокись Th измельчается в шаровой мельнице со стальными шарами до среднего размера частиц 10 μ, затем в мельницу добавляется 1% I с 3-кратным кол-вом воды; измельченная двуокись Th промывается конц. соляной кислотой до полного удаления Fe. Тенденция к образованию пены при добавке I может быть уменьшена при добавлении к порошку этилового спирта. Показана зависимость вязкости и pH шликера, содержащего 600 *г* ThO_2 и 100 *см*³ 1%-ного I. Установлено, что вязкость остается почти постоянной при изменении pH от 2 до 6. Отливка изделий осуществляется в гипсовых формах, сушка при 100—120° после нескольких часов предварительной сушки на воздухе, обжиг при 1550° со скоростью подъема 250° в час. Г. М.

33253. **Уплотнение магнезитовых масс и изготовление высокоплотных магнезитовых огнеупоров. Кайнарский И. С., Назаренко Н. Д.,** Огнеупоры, 1955, № 7, 291—298

Для получения более плотных магнезитового сырца и обожженного изделия по сравнению с промышленными марками магнезита решающее значение имеет зерновой состав масс. Крупные фракции металлургич. магнезита замедляют процесс спекания массы, поэтому рекомендуется снижать размер крупных фракций с 2—0,8 *мм* до 1—0,5 *мм* и уменьшать размеры средней и мелкой фракции соответственно до 0,5—0,088 и 0,06 *мм*. При содержании в массе 10—20% крупной фракции, 40% — средней и 50—40% — мелкой, при давлении прессования 1000 *кГ/см*² пористость сырца, отпрессованного из промышленного спеченного магнезита, составляет 14—18%. При т-ре обжига 1600° без введения спекающих добавок усадка в обжиге составляет до 2,5%, а кажущаяся пористость изделия 12—13%, т. е. примерно в два раза меньше, чем у промышленного нормального кирпича. При повышении т-ры обжига до 1700° пористость снижается до 6—10%, а при обжиге до 1750° — до 4—8%. Свойства высокоплотных магнезитовых изделий: предел прочности при сжатии при комнатной т-ре 1150—2300 *кГ/см*², при 1400° 150 *кГ/см*², деформация под нагрузкой 2 *кГ/см*² при 1720—1750° равна нулю; газопроницаемость 0,07—0,3 *л/м час мм* вод. ст.; об. в. 3,08—3,32 *г/см*³; истинная пористость 6,7—13,4%; кажущаяся пористость 4—12,5%; дополнительная усадка при длительной выдержке при 1750° 0,2—0,8%, после чего изделия становятся газонепроницаемыми. Эти свойства, а также термич. устойчивость, значительно выше, чем у промышленного магнезитового кирпича. В. З.

33254. **Об изготовлении динасовых огнеупоров. Георгиу** (Unele probleme ale fabricării produselor refractare silica în țara noastră. Gheorghiu C.), Metallurgia și constr. mas., 1955, **7**, № 6, 57—60 (рум.)

Описана технология получения динасовых огнеупоров из местных кристаллич. кварцитов. Указано на положительное влияние катализаторов (в %): Fe_2O_3 0,8 и CaO 0,5; на необходимость тщательного химического, физического и микроскопического анализа на различных стадиях произ-ва огнеупоров. Рассматриваются физ.-хим. процессы, протекающие при изготовлении динасового огнеупора. Для обеспечения длительности службы мартеновских печей, выложенных динасовыми кирпичами, рекомендуется предварительный разогрев печи от 20 до 600° со скоростью 8 град/час. Я. М.

33255. **Петрографическое исследование разъедания футеровки доменной печи. Сугиура, Курода** (高炉煉瓦の侵蝕に關する岩石學的研究. 杉浦孝三, 黒田泰弘), 窯業協會誌. Ёге кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1955, 63, № 709, 249—258 (япон.; рез. англ.)

Образцы разъеденных огнеупоров, удаленных из футеровки доменной печи, исследованы петрографич., хим. и рентгенографич. методами. Результаты исследования показали, что разъедающее действие на огнеупоры можно классифицировать следующим образом. 1. Разъедающее действие щелочей (особенно K). Щел. соли, сублимирующиеся из руды и топлива, реагируют с огнеупором шахты и колошника, приводя к образованию щел. минералов таких, как калиофилит, лейцит, $(Na,K)_2CO_3$ и т. д. Имеет место также инконгруентное плавление муллита, сопровождающееся указанными р-циями и приводящее к образованию кристаллов корунда. 2 Разъедающее действие шлака. Отмечается, что шлак действует на огнеупоры стен шахты очень интенсивно. Результатом являются минералы, содержащие CaO (мелилит, оливины, пироксены, плагиоклазы и т. п.). Сочетание этих минералов имеет некоторые закономерности. 3. Рекристаллизация при высокой т-ре. Огнеупоры, использующиеся в лещади, полностью рекристаллизуются, хотя добавок других материалов и нет. Кристаллы корунда, отсутствующие в начальных шамотных огнеупорах, образуются и растут за счет инконгруентного плавления муллита. 4. Разъедание за счет других факторов. Присутствие углерода во многих образцах

указывает на разрушение огнеупора CO. Примечательно также образование соединений Zn, металлов, минералов группы шпинелей и других. В. Я.

33256. **Исследование технического глинозема для получения высокоглиноземистых защитных обмазок.** **Демихова Т. В.,** Изв. АН КазССР, сер. горн. дела, металлургии и стройматериалов, 1955, № 5, 174—179 (рез. казах.)

Изучена возможность применения огнеупорных защитных обмазок с высоким содержанием Al_2O_3 для удлинения срока службы динасового огнеупора в медеплавильных отражательных печах. Описано влияние тонкого помола и различных добавок на свойства высокоглиноземистых обмазок на базе дистенового и диаспорового концентратов и технич. глинозема. Отмечается, что подобные обмазки не обеспечивают надежного сцепления с динасовым кирпичом и подвергаются постепенному выкрашиванию с поверхности динаса. Г. М.

33257. **Опытные работы по нанесению защитных огнеупорных обмазок на свод отражательной печи.** **Демихова Т. В.,** Вестн. АН КазССР, 1955, № 10, 75—80

Описаны результаты опытных работ по применению диаспоровых обмазок на динасовом своде отражательных печей Балхашского медеплавильного з-да. Состав обмазки (в %): диаспоровый концентрат 60, динасовая крупка 30, огнеупорная глина 10, силикатное стекло 2,5; влажность обмазки 30%. При нанесении на горячий свод (80°) обмазка при разогреве печи отставала, а при нанесении на холодный свод — прочно удерживалась. После 6 месяцев работы печи из свода были отобраны пробы динасового кирпича с обмазкой и без обмазки и определен износ кирпичей, а также исследованы их зональный хим. состав, огнеупорность и минералогич. состав. Кирпичи без обмазки имели износ более неравномерный (38—54,4%), чем кирпичи с обмазкой (38—47%), но по средней величине износа разницы не наблюдалось. У кирпичей без обмазки наблюдалось более интенсивное обогащение глиноземом, снижение кислотности и огнеупорности по сравнению с кирпичами с обмазкой. В целом, нанесение разовой обмазки отрицательно повлияло на физ.-хим. свойства динаса и не способствовало уменьшению износа свода; положительное влияние обмазки сказалось лишь на увеличении степени кристобалитизации динаса. Предполагается, что при систематич. обновлении поверхности свода путем нанесения диаспоровых обмазок торкретированием можно будет сохранить огневые качества динаса. З. В.

33258. **Использование солнечной печи для изучения высоких температур и применение в промышленности.** **Конн** (高温研究とその工業化研究に對する太陽炉の使用. Conn Willi M.), 窯業協會誌. Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1954, **62**, № 695, 340—344 (япон.; рез. англ.)

33259. **Обжиг в керамических печах со спаренным и с нормальным туннелем.** **Корак, Силипранди** (Cottura in forni sandwich e in forni a galleria normale. Korach Maurizio, Siliprandi Gian Luigi), Ceramica, 1955, **10**, № 8, 48—57 (итал.)

Приведено сравнение тепловых балансов двух типов печей, которое подтверждает ранее сделанный вывод о преимуществах печи со спаренным туннелем. См. Morelli G. L'Industria della Ceramica e dei Silicati, 1949, 2, № 3, 14—15. Е. С.

33260. **Исследования постоянства температуры в криптоловых печах.** **Леман, Бестлер** (Untersuchungen über die Temperaturkonstanz im Kohlegrießofen. Lehmann Hans, Bestler Hermann), Tonind.-Ztg, 1955, **79**, № 11/12, 163—166 (нем.)

Приводится метод определения зоны постоянства т-ры в криптоловой печи при помощи термоэлементов PtRh-Pt и PtRh-18 и конусов Зегера. Результаты исследования показали, что зона постоянства т-ры в таких печах составляет 6 *см*. Зона равных т-р ограничена даже при тщательном соблюдении режима заполнения углем и смещается в зависимости от происхождения угля. Д. Ш.

33261. **Влияние сростков в монокорунде на качество абразивных изделий.** **Кане С. П., Юдина Н. Д.,** Абразивы, 1955, № 13, 21—29

Изучено влияние кол-ва сростков в монокорунде на режущие свойства абразивных инструментов. Установлено, что с увеличением содержания сростков понижается режущая способность таких инструментов и появляется значительная склонность к образованию прижогов. Качеств. зерном можно считать зерно монокорунда, содержащее $\leqslant$2,2% сростков. В. К.

33262. **Связь микроструктуры фильтрующих изделий из кварцевого песка с составом связующих добавок.** **Смирнова К. А., Яковлева М. Е.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та строит. керамики, 1955, № 10, 197—205

Из кварцевого песка с добавками в качестве связующих стекольного боя, растворимого стекла и смеси его с Na_2SiF_6 могут быть изготовлены при т-ре обжига 900° фильтрующие изделия с достаточной механич. прочностью и высокой проницаемостью. Минерализаторы F_2, Na_2O и CaO, вводимые в шихту, образуют при обжиге жидкую фазу, обладающую миним. вязкостью. Это обусловливает хорошее смачивание поверхности растворяющихся кристаллов метакристобалита и вызывает тем самым интенсивный процесс кристаллизации тридимита. При введении в шихту 11,6% растворимого стекла и 6,33% Na_2SiF_6 процесс тридимитизации и образование стеклофазы начинается уже при 900°. С повышением т-ры обжига до 1000—1100° происходит полное замещение кварца метакристобалитом и рост кристаллов тридимита. Процесс тридимитизации практически завершается при 1200°. При снижении процентного содержания растворимого стекла до 6,33% и Na_2SiF_6 до 3,16%, а также при использовании в качестве связующей добавки только растворимого стекла в кол-ве 12,27%, процессы перерождения и взаимодействия наполнителя и связки проявляются в меньшей степени. При связке из стекольного боя, с которым вводится в шихту 2,19% Na_2O и 1,43% CaO, в образцах, обожженных при 900—1000°, наблюдается кристаллизация девитрита, а выше 1000° волластонита и псевдоволластонита. Если применять в качестве связующей добавки бентонит, который не содержит достаточного кол-ва минерализаторов, то развитие метакристобалита начинается только при 1100—1200°, а образование тридимита — при 1300°. М. Ф.

33263. **Разложение известняков.** **Логинов В. И.,** Науч. тр. Днепропетр. металлург. ин-та, 1955, № 33, 39—58

Изучено влияние следующих факторов на степень разложения 14 образцов известняков (И) 5 месторождений: скорости газа, общего давления газов, содержания CO_2 в газе, распределения т-р по высоте печи, скорости опускания шихты, крупности кусков И, строения И, толщины слоя И. Куски размерами 10, 20 и 30 *мм* испытывались при умеренных скоростях движения газов в специальной установке с непрерывным измерением привеса поглотительных сосудов, подвешенных к аналитич. весам; для разложения при высоких скоростях газа применен прибор, непрерывно регистрирующий вес образца с помощью пружинных весов. Куски размерами 40, 60 и 120 *мм* нагревались в муфельной печи, через которую продувался воздух. Измерена также прочность И на сжатие и истирание до и после разложения.

Установлено, что прочность И зависит от состава и строения. Повышение скорости газа увеличивает степень разложения, поскольку скорость потока газов влияет на разность равновесного и парциального давлений CO_2. При равных условиях степень разложения И изученных месторождений почти одинакова. Увеличение пористости значительно увеличивает скорость разложения. Толщина слоя при одинаковой т-ре и времени выдержки почти не зависит от размера кусков. Размер кусков сильно влияет на скорость разложения. М. К.

33264. **Местное вяжущее на основе крымских мергелей. М о с к в и н В. М.,** Исследования. Бетоны и вяжущие. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитектуре, 1955, 71—88

При затворении водой обожженного при 800—850° мергеля происходит образование гидросиликатов и гидроалюминатов Са, что обусловливает нарастание прочности. При надлежащей сортировке клинкера и контроле за обжигом и помолом можно получить вяжущее, пригодное для применения в строительстве, взамен портландцемента (для р-ров низких марок) или взамен части портландцемента (для р-ров более высоких марок и для бетонов). А. М.

33265. **Значение тяги в шахтных печах. З а в и с т о в с к и й** (Znaczenie ciągu w piecach szybowych. Z a w i s t o w s k i A n t o n i), Cement. Wapno. Gips., 1955, **11**, № 7-8, 181—189 (польск.)

Приводится расчет тяги в шахтных печах. Дается ф-ла для определения мощности вентилятора: $N_w = (L \cdot H_p) / (3600 \cdot 102\eta)$, где L—часовое кол-во газов, H_p—давление и η—к.п.д. вентилятора. Е. С.

33266. **Исследования в области тепловлажностной обработки искусственных камней. Х е н г л е й н** (Studien über dampfgehärtete Kunststeine. H e n g l e i n F r i e d r i c h A u g u s t), Forsch. und Fortschr., 1955, **29**, № 4, 97—103 (нем.)

Приводятся результаты работ, выполненных под руководством автора в период 1945—1955 гг. Установлено, что повышение давления пара >30 *ати* заметно снижает прочность камней. Оптимальный режим запаривания: давление пара 20—30 *ати*, срок обработки 2—1/2 часа. Для каждого давления имеется оптимальная длительность запаривания изделий, после чего их прочность начинает понижаться. Возможное объяснение этих явлений: образование более стабильных силикатов кальция и понижение растворимости $Ca(OH)_2$ (снижение конц-ии ионов OH) с повышением т-ры. Введение NaOH в качестве катализатора позволяет получить достаточные прочности при замене CaO известняком. Кварцевый песок растворяется в NaOH и образующийся на поверхности песчинок силикат натрия реагирует с $CaCO_3$. Обработка насыщ. паром приводит к меньшим прочностям, чем обработка перегретым паром. Введение 1,6% NaOH и 12,5% $CaCO_3$ при обработке перегретым паром (давл. 1,5—2 *ат*, т-ра 145°) в течение 30 мин. обеспечивает прочность кирпича в 110 *кГ/см²* (а при насыщ. паре —90 *кГ/см²*). Увеличение содержания $CaCO_3$ или NaOH повышает прочность. Введение $CaSO_4$ вместо $CaCO_3$ не приводит к положительным результатам. Обожженные глины, содержащие 20—30% карбонатов, могут подвергаться гидротермальной обработке без добавок (прочность 400—500 *кГ/см²*). Доказана возможность замены гидротермальной обработки силикатных изделий прогревом при введении тонкодисперсных добавок (зол, глин и т. п.), замедляющих испарение влаги из сырца, применении искусств. увлажнения и введении в силикатные смеси катализаторов твердения (NaOH или Na_2CO_3). Е. Ш.

33267. **Производство известковых стеновых блоков на базе вибропомола для сельского строительства. Е в с т ю г о в А.,** Сельский строитель, 1955, № 7, 16—18

Приводится технологич. схема произ-ва. Г. М.

33268. **Защита сооружений от вредного влияния влаги и солей. Д ж а в а н, Б а х р и** (Protection of buildings from the harmful effect of moisture and salts. D h a w a n C. L., B a h r i J. C.), Indian Concrete J., 1955, **29**, № 4, 118—119, 150 (англ.)

Описывается разрушение штукатурки и кирпичной стены различными солями, находящимися в подпочвенных грунтовых водах. Рассматривается влияние солей кристаллизующихся ($MgSO_4$, Na_2SO_4, Na_2CO_3) и не кристаллизующихся (NaCl) в порах и на поверхности сооружений. Первые разрушают здание и дают выцветы, вторые — только выцветы. В материалах, применяемых для строительства и для защиты сооружений, не должны содержаться соли, вызывающие разрушение. Для предотвращения разрушающего воздействия влаги и солей на сооружение применяют различные водонепроницаемые покрытия. Описываются различные материалы, применяемые в целях гидроизоляции (р-р с гидрофобными добавками, бетон, покрытый битумом и р-ром, битум, асфальт), и предъявляемые к ним требования. Приведены примеры защиты стен и полов подвальных помещений, а также крыш. П. З.

33269. **Увеличение прочности строительных материалов. С т а м е н о в** (Увеличаване трайността на строителните материали. С т а м е н о в С т а м е н), Строителство, 1954, **1**, № 11, 8—9 (болг.)

Защита сооружений и строительных деталей, подверженных действию атмосферных влияний, производится: 1) флюатированием при большом диаметре пор с предварительной обработкой солями, реагирующими с флюатами; 2) обработкой гидрофобными в-вами (парафин и различные масла), растворенными в органич. летучих р-рителях с последующей обработкой водорастворимыми солями Al и Zn. Е. С.

33270. **Гипс. С р и к а н т а н, Р о й** (Gypsum. S r i k a n t a n G. M., R o y H. N.), Trans. Indian Ceram. Soc., 1955, **14**, № 1, 26—33 (англ.)

Описываются методы добычи гипсового камня, произ-во строительного гипса и область применения его. Потребление гипса в Индии в 1947 г. составляло 50569 *т*, а в 1950 г.—206 366 *т*. Гипс используется как замедлитель схватывания цемента, в произ-вах серной к-ты, красок, бумаги и в с.х-ве. Гипс добавляется к суперфосфатам для уменьшения содержания фосфатов. Строительный гипс будет применяться для изготовления стеновых плит. Большое применение он имеет в керамич. пром-сти для изготовления форм. П. З.

33271. **Влияние поверхностноактивных веществ на изменение формы кристаллов двуводного гипса. Т и х о н о в В. А., Б о р ы м с к а я Е. П.,** Науч. Зап. Львовск политехн. ин-та, 1955, № 23, 47—55

Проведенными фотомикроскопич. исследованиями установлена возможность производить ориентированную кристаллизацию гипса в процессе его твердения путем добавки поверхностноактивных в-в (фталевая к-та, сульфитно-спиртовая барда, отходы кожевенного произ-ва, вытяжка из плода каштана). Перечисленные в-ва влияют на изменение формы кристаллов двуводного гипса. Г. К.

33272. **Котлопечной агрегат для получения цементного клинкера. В о з н е с е н с к и й А. А.,** Тр. Ростовск.-н/Д. инж.-строит. ин-та, 1955, № 4, 194—207

Автоматич. шахтная печь новой конструкции отличается наличием водяной рубашки, служащей элементом парового котла; пониженной высотой печи; устройством в верхней части печи шиберного затвора, позволяющего направлять газы в нужное место по сечению печи; устройством дожигательной камеры для продуктов хим. неполноты горения. Подсчитано, что котлопечной

агрегат может производить 5 *т* клинкера и 5 *т* нормального пара в час. Е. Ш.

33273. О применении сульфатостойких цементов в морских гидротехнических сооружениях. Москвин В. М., Исследования. Бетоны и вяжущие. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитектуре, 1955, 135—140

Приведены рекомендации по выбору цементов для бетона подводной зоны и внутренних частей массивных сооружений, надводной зоны и зоны переменного уровня в зависимости от климата и солености морской воды. П. З.

33274. Специальные цементы. Сринивасан, Венкатаратнам (Special cements. Srinivasan N. R., Venkataratnam S.), Indian Concrete J., 1955, **29**, № 9, 308—310 (англ.)

Для бетонных массивов желательно применять цементы (Ц) с низкой экзотермией, отличающиеся пониженным содержанием C_3A и C_3S и повышенным содержанием C_2S и C_4AF. При произ-ве низкотермичного Ц применяется такое соотношение в компонентах сырья, которое обеспечивает получение Ц с уменьшенным содержанием CaO и повышенным содержанием окислов Fe. Такой Ц немедленно твердеет в раннем возрасте, но через год имеет ту же прочность, что и обычный Ц. Ц с низкой экзотермией лучше сопротивляется воздействию сульфатов. Пуццолановый портландцемент выделяет меньше тепла при твердении и обладает более высокой сульфатостойкостью, чем портландцемент. Быстротвердеющие Ц характеризуются высоким содержанием C_3S, миним. содержанием Al_2O_3 и Fe_2O_3 и более тонким, по сравнению с обычным Ц, помолом. Быстротвердеющие Ц рекомендуется употреблять для строительства дорог, если по условиям транспорта требуется высокая прочность бетона в раннем возрасте. Расширяющиеся Ц применяются в напряженно-армированном бетоне, при восстановительных работах и используются при строительстве оснований, арочных или сводчатых сооружений, в которых не допускается усадка бетона. Линейная величина расширения составляет 2,5% и может регулироваться добавкой к расширяющемуся Ц доменных шлаков. Гидрофобные Ц находятся еще в стадии исследования. П. З.

33275. Химический анализ силикатных зубоврачебных пломбировочных цементов. Аветисян А. Е., Бриль И. Л., Материалы по обмену передов. опытом и науч. достиж. в мед. пром-сти, 1955, № 4, 35—42

Дается описание методики хим. анализа пломбировочных цементов, разработанной Ин-том медицинского инструментария и оборудования. Е. Ш.

33276. Доменный шлак, как отход промышленности и его использование. Клаус (Die Hochofenschlacke. Ein Abfallprodukt und dessen Verwendung. Klaus), VDI Nachr., 1955, **9**, № 15, 1 (нем.)

Популярная статья с описанием образования и свойств шлаков и методов их использования в народном хозяйстве. Е. Ш.

33277. Цементный завод. Трофер (Dragon's Northampton plant sets records in efficiency and economy of production. Trauffer Walter E.), Pit and Quarry, 1955, **48**, № 1, 98—99, 101, 105—108, 113—114, 118, 136 (англ.)

Приводится описание оборудования и технологич. процесса произ-ва цемента. П. З.

33278. Расчет цепной завесы вращающейся печи (в порядке обсуждения). Калиниченко В. М., Цемент, 1955, № 5, 14—20

Рассматривается работа различных видов цепной завесы вращающейся печи, причем предпочтение отдается подвеске цепей гирляндами. Дается расчет размещения точек подвески цепей, определение шага ряда гирлянды и длины цепи. Е. Ш.

33279. Центробежные насосы для подачи цементного шлама. Борнштейн (Kreiselpumpen für die Förderung von Rohschlamm. Bornschein Gerhard), Silikattechnik, 1955, **6**, № 11, 497—498 (нем.)

Для подачи цементного шлама в обжигательные печи более экономично применять центробежные насосы. Е. Ш.

33280. Действие морской воды и других агрессивных вод на известь и цемент. Поведение гидравлических растворов и бетонов, в частности армированного бетона. Дюрье (Action de l'eau de mer et des eaux agressives sur les chaux et ciments. Comportement des mortiers et bétons hydrauliques. Cas particulier du béton armé. Duriez M.), Travaux, 1953, **37**, № 225, 349—353 (франц.)

Для предотвращения разрушения р-ров и бетонов (Б) под действием агрессивных вод рекомендуется применение непроницаемых плотных Б, а для предупреждения трещинообразования — применение наполнителей, не содержащих щелочи и не разрушающихся под ее действием. Перечислены пластификаторы и воздухововлекающие добавки, применяемые во Франции и США. Водонепроницаемость придают силикат Na, кремнефтористые Mg, Al или Zn, а также обмазки на основе гудронов. Для увеличения стойкости Б и цементов воздушного твердения применяется защита спец. в-вами на основе каучука. Результаты коррозионных испытаний Б, защищенных этими в-вами, показали, что хорошо себя зарекомендовали р-ры силиката Na или K, которые наносятся на поверхность уже затвердевшего Б и проникают внутрь его под действием капиллярных сил. Для приостановления начавшегося разрушения Б, вызванного гидролизом силикатов и алюминатов или растворения CaO, рекомендуется обрызгивание его р-ром из того же цемента, что и Б. Перечислен ряд случаев разрушения Б, вызванных применением несовместимых цементов, песка (без учета влажности), а также низкокачественного и недостаточно мелкозернистого цемента. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 17020. Я. М.

33281. Конференция по железобетону и бетону в Ангарске. Абакумов И. И., Бетон и железобетон, 1955, № 9, 341—342

33282. Предварительно напряженный бетон. Мирчев (Предварително напрегнат бетон. Мирчев Славчо), Строителство, 1955, **2**, № 7—8, 5—7 (болг.)

Преимущества предварительно напряженного бетона (ПНБ) являются причиной все более широкого применения его в строительных конструкциях. Применение ПНБ позволяет экономить до 70% стали. Детали из ПНБ выдерживают в 1,5 раза бо́льшую нагрузку без появления трещин. В. Р.

33283. Технология получения ячеистых бетонов. Кёхнер, Война (Tehnologia fabricaţiei betoanelor celulare. Köchner Gh., Voina Helmut), Ind. constructiilor şi mater. constr., 1955, **6**, № 10, 528—536 (рум.)

Описаны результаты исследований ячеистых бетонов (Б) с высокими термоизоляционными свойствами, приготовленных из местного сырья и обработанных паром при нормальном давлении. В качестве пенообразователя использовался продукт «спумоген» и стабилизатора пены $CaCl_2$. Расход сырья на 1 *м*³ Б составлял (в *кг*): цемент марки «400» — 428, «спумоген», 2,58, $CaCl_2$ 4,30 и воды 184. Об. вес свежеполученного Б составлял ~620 *кг/м*³, после 28 дней 545 *кг/м*³, сопротивление сжатию ~14 *кГ/см*². На основе лабор. исследований предлагаются технологич. схемы получения ячеистых Б как в спец. мастерских, так и на строительных площадках. Я. М.

33284. Пластифицирующее влияние асфальта в цементных бетонах. Бальцано (L'azione plastificante dell' asfalto nei calcestruzzi cementizi. Balzano Mario), Ind. ital. cemento, 1955, **25**, № 2, 35—41 (итал.)

Изучены деформативные свойства р-ров на быстротвердеющем цементе с асфальтовым порошком и асфальтовым песком. При замене асфальтового порошка асфальтовым песком крупнее 0,5 *мм* пластич. деформации уменьшаются. Найдено, что $R_{раст} \approx 0{,}1\,R_{сж}$. Модуль упругости примерно такой же, как и у асфальтовой горной породы (98 000—184 000 *кг/см²*). $R_{сж}$ образцов бетона 4×4×4 *см* в возрасте 30 суток составил 80—160 *кГ/см²*, а модуль упругости 130 000—184 000 *кг/см²*. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 16862. И. С.

33285. Быстрое определение содержания цемента в бетоне и растворе. Чадда (The rapid determination of cement content in concrete and mortar. Chadda L. R.), Indian Concrete J., 1955, **29**, № 8, 258—260 (англ.)

Рекомендуется в полевых условиях пользоваться следующими методами быстрого определения содержания цемента в бетоне и р-ре. 1-й метод основывается на изменении проводимости цементно-водной суспензии в зависимости от конц-ии в воде свободной CaO. 2-й метод основан на различной адсорбционной способности частиц цемента и песка. В качестве адсорбента применяется р-р $KMnO_4$, нейтр. по отношению к цементу и песку. П. З.

33286. Данные о добавке в бетон пластимента. Де-Пра (Notizie sul calcestruzzo trattato con Plastiment. De Pra M.), Cemento, 1954, **51**, № 3, 6—11 (итал.; рез. франц., англ.)

Рассматривается влияние поверхностноактивной диспергирующей добавки «пластимент» на свойства бетона. Е. А.

33287. Бетон в сульфатсодержащих глинах и грунтовых водах.—(Concrete in sulphate-bearing clays and ground waters.—), Surveyor, 1953, **112**, № 3180, XXIII (англ.)

Приведена классификация почв в зависимости от различного содержания SO_3 в грунтовых водах и в глине. Классифицированы бетоны различных составов соответственно условиям службы в сульфатсодержащих почвах. Рекомендовано использование глиноземистых цементов для бетонных сооружений, находящихся в среде с содержанием SO_3 свыше 0,5%. В. Г.

33288. Использование резины в качестве водонепроницаемого материала в швах (стыках) бетонных сооружений. Аллен (The use of rubber water stops in articulated concrete structures. Allen Earl A.), Civil Engng, 1953, **48**, № 559, 54—56 (англ.)

Водонепроницаемый материал готовился из натурального каучука или полимера бутадиена и стирола или их смесей. Состав должен содержать ⩾70% по объему основного полимера, остальное — сажа, ZnO, вулканизирующие агенты, пластификаторы и др. Описано 7 различных форм водонепроницаемого материала и методы их укладки в бетонных сооружениях. В. Г.

33289. Выбор заполнителей и прочность бетона. Сорокер В., Строит. материалы, изделия и конструкции, 1955, № 11, 12—13

В железобетонных конструкциях наиболее эффективными являются заполнители крупностью 10, 20 и 40 *мм*. Для бетона повышенной прочности (400 *кГ/см²*) самым эффективным видом крупного заполнителя является гранитный щебень. П. З.

33290. Крупнопористый бетон на шлако-портландцементе с добавкой гипса. Климушкин М. С., Бетон и железобетон, 1955, № 7, 263

Прочность на сжатие крупнопористого бетона состава 1 : 10 на шлако-портландцементе с В/Ц-0,53 (оптимальное) повышается с 50 до 89 *кГ/см²* при добавке 8—10% полуводного гипса. И. Б.

33291. Опыты с бетоном, содержавшим добавки искусственной смолы. Риссель (Erfahrungen an Beton mit Kunstharzzusätzen. Rissel E.), Zement-Kalk-Gips, 1955, **8**, № 10, 355—361 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны опыты по использованию бетона с добавками искусств. смолы для ремонта покрытий шоссейных дорог и стен гидротехнич. сооружений. См. также 1953, 9437, 47064. И. Б.

33292. Быстротвердеющий бетон. Десов А. Е., Строит. пром-сть, 1955, № 10, 30-32; Гор. х-во Москвы, 1955, № 10, 9—12

Быстротвердеющие бетоны можно получить, применяя высокоалюминатные портландцементы несколько более тонкого помола, чем обычные с повышенной добавкой гипса. При этом необходимо использовать жесткие бетонные смеси с низким В/Ц и миним. содержанием песка, укладываемые с интенсивной вибрацией. Бетон морозостоек и не вызывает коррозии арматуры. При изготовлении изделий необходимо учитывать способность быстротвердеющих бетонов к расширению. А. М.

33293. Обработка бетона четырехфтористым кремнием. Влист (De behandeling van beton met siliciumtetrafluoride (SiF_4). Vlist A. A. van der), Cement, 1955, **7**, № 9—10, 241—244 (голл.; рез. англ., франц.)

Описываются процессы схватывания и твердения цемента, а также причины недостаточного сопротивления бетона против воздействия агрессивных жидкостей и газов. Обработка бетона SiF_4 существенно повышает прочность бетона и сопротивляемость его против воздействия агрессивной среды. Приведены результаты опытов, показывающие значение обработки бетона SiF_4. П. З.

33294. О методике испытаний бетона на растяжение. Давыдов Л. С., Кугаенко А. А., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 9, 1106—1109

Для испытания на растяжение бетонов с крупным щебнем рекомендуется применять индуктивные электротензометры, представляющие собой трансформатор с переменным воздушным зазором. Индуктивные датчики позволяют увеличить длину базы измерения деформаций от 5 до 100 *см*. Описана методика испытания бетонных образцов. Г. К.

33295. Бетономешалки и однородность бетона. III. Опыты, проведенные на бетономешалках с горизонтальным барабаном. Лефевр. **Выводы об испытаниях трех моделей бетономешалок.** Виронно (L'homogénéité du béton et les bétonnières. III. Essais de bétonniéres a tambour horizontal. Lefevre C. Conclusions de l'etude sur les trois modelles de betonnieres. Vironnaud L.), Ann. Inst. techn. bâtim. et trav. publics, 1954, **7**, № 83, 1023—1054 (франц.)

На моделях бетономешалок (Б) с горизонтальным цилиндрич. (110 *л*) и грушевидным (194 *л*) барабанами изучали влияние на однородность бетонной смеси и прочность бетона расхода воды, скорости вращения барабана, продолжительности перемешивания, способа загрузки Б и состава бетона. Выводы сделаны на основе результатов испытания указанных Б, а также описанной ранее Б с опрокидным барабаном. Критерием для оценки работы Б является однородность бетонной смеси, которая характеризуется содержанием в отдельных пробах компонентов: цемента, крупного и мелкого заполнителя и воды. Наиболее показательным является содержание цемента. Сообщение II см. Ann. Inst. techn. bâtim. et trav. publics, 1951, № 169, 1—20. И. С.

33296. Заводы армированных плит из ячеистых бетонов производительностью 15 000 и 30 000 $м^3$ в год. Евтушенко П., Фридман Е., Информ. бюл. Всес. н.-и. ин-та по машинам для пром-сти строит. материалов, 1955, № 1, 34—42

33297. Каким должен быть асфальтобетонный завод. Файнин А. И., Механиз. стр-ва, 1955, № 11, 19—22

Приводится описание проекта сборно-разборного асфальтобетонного з-да с двумя смесителями Д-152 производительностью 50—60 *т* асфальтобетонной смеси в 1 час для поточного строительства автомобильных дорог. Предусмотрено применение цельнометаллич. сборно-разборных силосов сыпучих материалов (подобных резервуарам для нефтепродуктов). Заводская территория занимает площадь всего 0,57 *га*. Разработана система автоматич. управления механизмами з-да с центрального пульта. Мощность двигателей з-да 290 *квт*, вес оборудования 250 *т*, выработка на одного рабочего 15—18 *т* смеси в смену. И. Б.

33298 К. Исследования в области силикатной промышленности. Т. 2. Берецкая, Хенсельман, Тамаш (Szilikátipari vizsgálatok. 2. köt. Bereczky Éva, Henszelmann Frigyes, Tamás Ferenc, Budapest, Nehézip. Kiado, 1954, 232 l., ill, 29 ft.) (венг.)

33299 К. Технология керамики. Часть I. Барци (Kerámiai technológia ipari technikumok számara. I. r., Barczi Mátyas. Budapest, Nehezip. Kiado, 1954, 214 l., Isk. ara, 5.50 ft.) (венг.)

Учебник для промышленных техникумов.

33300 К. Оборудование в промышленности тонкой керамики. Семш (Strojev jemné keramice. Semsch Jan. Praha, SNTL, 1955, 133, [3] str., il., 7. 30 Kčs) (чеш.)

33301 К. Печи и сушила в силикатной промышленности. Гинзбург, Деликишкин, Ходоров. Перев. с русс. (Cuptoare şi uscătorii în industria silicaţilor. Ghinzburg D. B., Delikiskin S. N., Hodorov E. I. Trad. din limba rusă. Bucuresti, Ed. de stat pentru arhitectura şi construkţii, 1954, 240 p., ill. 16, 65 lei) (рум.)

33302 К. Огнеупоры в промышленности. Природное и искусственное сырье. Производство и применение. Огнеупоры для метановых печей. Практическое руководство. Габри (I materiali refrattari per l'industria. Materie prime naturali e sintetiche. Fabbricazione, impiego, riparazioni. Refrattari per forni a metano, ecc... Manuale pratico. Gabri C. Torino, G. Lavagnolo, 1954, 136 p, ill, 1200 L.) (итал.)

33303 К. Успехи и исследования по получению новых легких строительных материалов. Руднаи (Új könnyű építőanyagok előállításával kapcsolatos kutatások es eredmények. Rudnai Gyula), Budapest, 1954, 124 l, 23 ft. (венг.)

33304 К. Твердение бетона с добавками хлористого кальция при отрицательной температуре. Утенков В. Ф., Новиков В. Н., Буренин В. А. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитектуре, 1955, 40 стр., илл., 1 р. 35 к.

33305 Д. Действие фторидов на ход реакции силикато- и стеклообразования в четырехкомпонентной шихте. Афанасьев А. П. Автореф. дисс. канд. техн. н., Всес. н.-и. ин-т стекла, М., 1955

33306 Д. Исследование процесса восстановления свинца при обработке свинцового стекла в восстановительном пламени. Шелюбский В. П. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск хим.-технол. ин-т, М., 1955

33307 Д. Исследование некоторых физико-химических свойств пеностекла в процессе его получения. Сулейменов С. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ин-т металлургии и обогащения АН КазССР, Алма-Ата, 1955

33308 Д. Некоторые электрические свойства поликристаллических керамических материалов на основе двуокиси титана. Челашвили А. Г. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Тбилис. ун-т, Тбилиси, 1955

33309 Д. Исследование твердых растворов (Ba, Pb) (Ti, Sn)O_3, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами. Мыльникова И. Е. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ин-т химии силикатов АН СССР, Л., 1955

33310 Д. Изучение изменения важнейших физико-механических свойств электрокерамических масс в процессе их обжига (до температур спекания). Маракуева Н. А. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т, М., 1955

33311 Д. Исследование процесса плавки нормального электрокорунда, в связи с разработкой непрерывного способа его производства. Кляшторный И. А. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, Л., 1955

33312 Д. Изучение структуры корундовой керамики и ее связи с некоторыми физико-механическими свойствами. Волосевич Г. Н. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т, М., 1955

33313 Д. Изучение процессов спекания форстеритовых огнеупоров с связи с данными о фазовых равновесиях. Щеглов С. И. Автореф. дисс. канд. техн. н., Харьковск. политехн. ин-т, Харьков, 1955

33314 Д. Физико-химическая природа процесса получения спая керамики с металлом. Строганов В. Ф. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т, М., 1955

33315 Д. Исследование влияния углекислого кальция в мергелистых глинах на свойства строительной керамики. Сахарова Н. А. Автореф. дисс. канд. техн. н. н.-и. ин-т строит. материалов Акад. архитект. УССР, Киев, 1955

33316 Д. Выбор оптимального режима сушки керамических изделий по их структурно-механическим параметрам. Смолякова З. А. Автореф. дисс. канд. техн. н., Всес. н.-и. ин-т стекла, М., 1955

33317 Д. Исследование ползучести силикатных автоклавных строительных материалов. Скатынский В. И. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ин-т аспирантуры и ин-т строит. материалов Акад. архитект. УССР, Киев, 1955

33318 Д. Исследование физико-механических и физико-химических свойств ангидритового цемента на базе кирдонского гипса. Мартинайтис М. А. Автореф. дисс. канд. техн. н., Литовск. с.-х. акад., Каунас, 1955

33319 Д. Исследование процессов образования гидроалюминатов кальция. Соколова О. И. Автореф. дисс. канд. техн н., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, Л., 1955

33320 Д. Исследование свойств шлако-портландцемента совместного и раздельного помолов. Анисимов Н. М. Автореф. дисс. канд. техн. н., Уральский политехн. ин-т, Свердловск, 1955

33321 Д. Исследование различных свойств нового вида кислотостойкого асбеста с целью получения из него материалов типа паронита и картона. Попова Е. С. Автореф. дисс. канд. техн. н., Всес. н.-и. ин-т минеральн. сырья, М., 1955

33322 Д. Жароупорный бетон на жидком стекле. Тарасова А. П. Автореф дисс. канд. техн. н., Центр. н-и. ин-т пром. сооружений, М., 1955

33323 Д. Пеногаич. Марканов Н. А. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ин-т сооруж. АН УзССР, Ташкент, 1955

33324 П. Стекла, поглощающие инфракрасные и ультрафиолетовые лучи. Пинкус (Absorbing glasses and method of making same. Pincus Alexis G.) [American Optical Co.]. Канад. пат. 504252, 13.07.54

Приведены составы стекол, поглощающих ИК- и УФ-лучи и пропускающих видимые лучи преимущественно в средней части спектра. 1. Кремнеземно-кальциево-натриево-калиевое стекло содержит ~1,5—6,5%. смеси окиси и закиси железа и долю процента окислов ванадия, хрома или их смеси с преобладанием кремнезема. 2. Стекло, отличающееся от предыдущего тем, что содержит ~0,01—0,2% окислов хрома. 3. Стекло, отличающееся от предыдущих содержанием окиси ванадия ~0,1—0 2% и окислов хрома ~0,05—0,1%. 4. Стекло, содержащее (в %): SiO_2 ~70,3; Na_2O ~6,6; K_2O ~10,7; CaO ~ 7,0; закиси и окиси железа ~3,6; окислов хрома ~0,05; хлора ~0,6; SO_3 ~0,6; As_2O_3 ~0,4. С. И.

33325 П. Стекла, поглощающие ультрафиолетовые лучи. Пинкус (Absorbing glasses and method of making same. Pincus Alexis G.) [American Optical Co.]. Канад. пат. 504251, 13.07.54

1. Стекло для линз, фильтров и др., поглощающее УФ-лучи и обладающее легкой аметистовой окраской, имеет примерный состав (рассчитанный по анализу в %): SiO_2 70,4, Na_2O 8,7, K_2O 8,2, CaO 10,5, хлора 0,6, SO_3 0,6, V_2O_5 0,8, MnO_2 0,2. 2. Стекло, аналогичное предыдущему, содержит (в %): SiO_2 67—70, Na_2O $\leqslant$17, K_2O $\leqslant$17, CaO 9—14, хлора 2, SO_3 0—1,5, V_2O_5 0,2—1,0 и MnO_2 0,15—0,45. 3. Оптич. кронглас, поглощающий УФ-лучи, имеет состав (в %): SiO_2 67—70, V_2O_5 0,7—1,2, MnO_2 0,15—0,45; остальное — CaO, K_2O и Na_2O. Такое стекло (при толщине в 2 *мм*) обладает высокой пропускаемостью в области видимого спектра и пропускает <1% УФ-лучей с длиной волны короче 365 *mμ*. 4. Оптич. кронглас, аналогичный предыдущему, но отличающийся от него по содержанию V_2O_5 от 0,2 до 1,2%, пропускает $\geqslant$75% лучей видимого спектра и $\geqslant$5% УФ-лучей 356 *m μ*. С. И.

33326 П. Стекло, поглощающее инфракрасные лучи (Ultrarotabsorbierendes Glas) [Deutsche Spiegelglas A.-G.]. Пат. ФРГ 915024, 15.07.54 [Glas-Email-Keramo-Technik, 1954, **5**, № 9, 341 (нем.)]

Помимо обычных компонентов стекло содержит (в %): FeO 0,11—0,20, Fe_2O_3 0,01—0,02, TiO_2 0,11—0,40, Se 0,001—0,03. С. И.

33327 П. Составы стекол. Блау (Glasses. Blau Henry H.) [The Ohio State University Research Foundation]. Пат. США 2701208, 1.02.55

Патентуются свинцово-циркониево-германиевые стекла двух составов (в %): 1) PbO от следов до 79; GeO_2 18—99,9; ZrO_2 от следов до 3; 2) PbO и GeO_2 с содержанием ZrO_2 в качестве стабилизатора, общее кол-во PbO + GeO_2 составляет $\geqslant$97% от веса всей шихты, причем GeO_2 составляет $\geqslant$18%. После сплавления шихты плав выдерживают до охлаждения в атмосфере, не содержащей паров воды. С. И.

33328 П. Легкоплавкие стекла. Аллен (Compositions de verre et leur usage. Allen Robert P.) [E. I. Du Pont de Nemours and Co.]. Франц. пат. 1052227, 22.01.54 [Verres et réfract., 1954, **8**, № 4, 197 (франц.)]

Патентуются составы (мол.%) дешевых легкоплавких стекол, не содержащих Pb, пригодных для эмалирования металлов, в особенности Al:P_2O_5 20—50, Al_2O_3 10—45, щел. окислов 20—50, из них не менее половины Na_2O, остальные — из группы K_2O, Li_2O или их смеси, причем содержание K_2O в эмали составляет от 0 до 25, а Li_2O — от 0 до 15%. С. И.

33329 П. Оптический кронглас. Вейссенберг, Унгемах, Мейнерт (Optisches Kronglas. Weissenberg Gustav, Ungemach Otto, Meinert Norbert) [Ernst Leitz G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 919195, 14.10.54 [Glastechn. Ber., 1954, **27**, № 11, B47 (нем.)]

Оптический кронглас с аномальной дисперсией $(n_G - n_F)/(n_F - n_C)$ имеет состав (в вес.%): B_2O_3 > >25, ZrO_2 4—20, углекислой щелочи 15—45 или La_2O_3 + щел.-зем. окисел 35—55; последний вводится в виде бората. С. И.

33330 П. Зеленое стекло для глазных протезов. Армистед (Green ophthalmic glass. Armistead William H.) [Corning Glass Works]. Пат. США 2699399, 11.01.55

Стекло содержит (в вес.%): SiO_2 33—55, один или несколько окислов щел. металлов — (K_2O до 12, Na_2O до 15, Li_2O до 4), составляющих в сумме 5—15; один или несколько окислов 2-валентных металлов (MgO до 10, BeO до 5, CaO до 15, CdO до 15, ZnO до 15; SrO до 15, BaO до 35 и PbO до 60), составляющих в сумме 15—60; Sb_2O_3 0,1—20, Cr_2O_3 0,02—0,8, NiO 0,01—0,25, CaO 0,001—0,025; отношение Cr_2O_3 : :NiO составляет от 1,5 : 1 до 5 : 1, отношение NiO : :CoO составляет от 3 : 1 до 20 : 1. С. И.

33331 П. Стекло для глазных протезов. Армистед (Ophthalmic glass. Armistead William H.) [Corning Glass Works]. Пат. США 2699398, 11.01.55

Безкальциевое стекло содержит (в вес.%): SiO_2 31—41, PbO 18—33, BaO 12—25 (сумма PbO и BaO составляет 40—50%), ZrO_2 5—10, один или несколько окислов щел. металлов (K_2O до 8, Na_2O до 9 и Li_2O до 2,5), составляющих в сумме 6—9, B_2O_3 3—6. С. И.

33332 П. Стекло для спайки с металлом. Бейерсдорфер (Einschmelzglas. Beyersdorfer Paul). Пат. ГДР 8318, 16.10.54

Патентуется бессвинцовое стекло для спайки с металлом состава (в %): SiO_2 72,7, Al_2O_3 0,8, Na_2O 17,3, K_2O 0,4, MgO 3,6, CaO 5,2. На кол-во шихты, требуемой для получения 100 *кг* этого стекла, вводится селитра для окисления, 250 *г* металлич. Sn, растворенного в HCl до образования $SnCl_2$ или 285 *г* SnO. Экономич. эффективность такого стекла по сравнению со свинцовым состоит в том, что вместо 100 *кг* Pb требуется 1 *кг* Sn. С. И.

33333 П. Нанесение поверхностного слоя на оптическое стекло. Смакула (Auf einen optischen Körper aufzubringende Schicht. Smakula Alexander). Пат. ГДР 6731, 4.03.54

Для изменения физ. или хим. свойств оптич. стекла на него наносят несколько (обычно два) слоев с близкими показателями преломления. Применяют, напр., MgF_2 (n = 1,38) и LiF (n = 1,39); слой толщиной 1 μ каждого из этих в-в в отдельности получается мутным; но если наносить попеременно 5 слоев первого в-ва и 5 слоев второго (по 0,1 μ), то получается прозрачный слой 1 μ. Можно применять также криолит (n = 1,34) с MgF_2 или LiF с CaF_2 (n = 1,43), а также ZnS (n = 2,4) с TiO_2 (n = 2,4). С. И.

33334 П. Способ получения пластин из листового разноцветного стекла. Курц (Procédé pour la fabrication de plaques de verre feuilletées ainsi que produit en résultant. Kurz F. W. A.). Франц. пат. 1032936, 1.07.53 [Verres et réfract., 1954, **8**, № 1, 31—32 (франц.)]

Стеклянная пластина собирается из отдельных полос разноцветного стекла, которые сплавляются между собой при 750—900°, после чего вся пластина

может быть вытянута при нагревании до 800—950° с целью уменьшения ее толщины. Укладывая попеременно полосы из черного и бесцветного стекла, получают пластины, пригодные, напр., для эффектного освещения витрин. Когда источник света помещается под такой пластиной, на которой разложены образцы товаров, то световые лучи падают непосредственно на образцы, в то время как наблюдатель видит только черные полосы и не ослепляется источником света. С. И.

33335 П. Способ получения слюдяной пульпы. Буше (Process for producing mica pulp. Bouchet Antoine Jean Georges.) [Samica Corp.]. Пат. США 2709158, 24.05.55

Слюду нагревают до т-ры ~800° с целью частичного расщепления пластин, затем между плоскостями спайности этих пластин вводят относительно холодный газ. Для удержания этого газа между пластинами слюду погружают в жидкость. Дальнейший процесс расщепления достигается путем перемешивания и снижения давления на поверхности жидкости до такой степени, чтобы оно оказалось существенно ниже давления газа, заключенного между пластинами. В. З.

33336 П. Тонкие пластинки с высокой диэлектрической постоянной. Кхури (Thin high dielectric constant sheets. Khouri Alfred S.) [Globe-Union Inc.]. Пат. США 2684522, 27.06.50

Пластинка, которая может быть использована как конденсатор большой емкости, изготовляется из относительно тонкого слоя 1,27 *мм* керамич. материала, содержащего в качестве основной составной части смеси TiO_2, обеспечивающей высокую диэлектрич. постоянную, и токопроводящего металлизированного покрытия плотно и прочно связывающегося в процессе обжига с поверхностью керамич. слоя и поверхностью относительно толстого слоя металла. Таким образом предотвращается излом и представляется возможным прокалывать отверстия и резать хрупкую керамич. пластинку. А. Б.

33337 П. Производство кирпичей и блоков. Чериан (Manufacture of bricks and blocks. Cherian). Инд. пат. 49172, 06.53

Смесь песка и извести гасят в яме, полученное тесто перемешивают и прессуют в блоки. М. К.

33338 П. Строительные материалы Белл, Лебовиц (Construction materials. Bell George, Lebovitz Phillip) [Waterproof Insulation Corp.]. Канад. пат. 505695, 7.09.54

Патентуется строительный материал, содержащий в основном гидратированный портландцемент с однородно распределенными частицами превращенной в порошок сухой, предварительно вулканизированной резины в весовом соотношении ~1 ч. цемента и ⩾1 или ⩽2,5 ч. резины, такой же строительный материал, но содержащий диспергированный песок в кол-ве 10—30% от объема резины. В. Г.

33339 П. Основной огнеупор и способ его изготовления. Хёйер (Basischer feuerfester Stein und Verfahren zu seiner Herstellung. Heuer Russell Pearce). Пат. ФРГ 920504, 25.11.54 [Stahl und Eisen, 1955, **75**, № 15, 996—997 (нем.)]

Патентуется способ прессования основного огнеупорного кирпича вместе с металлич. листовой обкладкой, окружающей кирпич с четырех сторон. Л. П.

33340 П. Предотвращение прилипания твердеющих масс к поддонам. Эйндховен (Verfahren zum Verhindern des Anhaftens von erhärtenden Massen an ihrer unterlage. Eyndhoven C. van). Австр. пат. 178059, 10.05.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 11, 6671—6672 (англ.)]

Чтобы предотвратить прилипание твердеющих масс, напр. известковых или цементных кирпичей, к металлич. формам или поддонам, последние покрываются одним или несколькими слоями водорастворимых силикатов, которые высушиваются таким образом, что сохраняют свою растворимость. Изделия помещают на подготовленные поддоны и по окончании сушки и затвердевания снимаются с них после предварительного растворения промежуточного слоя растворимого силиката. А. М.

33341 П. Загрузочное устройство для шахтных печей. Линк (Beschickungseinrichtung für Schachtöfen. Link Bernhard) [Wilhelm Eckardt und Ernst Hotop G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 907872, 18.02.54 [Zement-Kalk-Gips, 1954, **7**, № 5, 224 (нем.)]

Загрузочное устройство для шахтных печей с поднимающимся и опускающимся затвором и помещенным под затвором грохотом. Последний состоит из отвесных стержней, которые свободно подвешены таким образом, что при ударе загружаемого материала могут немного отклоняться к стенкам шахтной печи. Е. Ш.

33342 П. Устройство для нагревания тонкоизмельченных веществ (Installation de chauffage de matières en grains fins) [Klockner Humboldt Deutz A.-G.]. Франц. пат. 1064390, 13.05.54 [Chaleur et ind., 1955, 36, № 362, d 131 (франц.)]

Устройство для нагревания тонкоизмельченных в-в (напр. в произ-ве цемента) при непосредственном взаимодействии их к горячими топочными газами состоит из ряда последовательно расположенных циклонов, через которые газ двигается под воздействием эксгаустеров. Нагреваемое в-во вводится в горловину циклона по спец. каналу, выходное отверстие которого снабжено заслонкой с противовесом. Регулирование потока в-ва производится автоматически изменением степени открытия заслонки. Ю. П.

33343 П. Огнеупорный цемент. Остин, Элмер, Олтман (Refractory cementitious composition. Austin Leslie W., Elmer Jack T., Altmann Berton G.) [The Kaiser Aluminum, and Chemical Corp.]. Пат. США 2702751, 22.02.55

Огнеупорный цемент состоит в основном из тонкоизмельченной MgO, к которой добавляются соединение бора в кол-ве 0,25—5,0% (в пересчете на B_2O_3) и соединение Cr (в пересчете на Cr_2O_3) в отношении 3 : 1 до 1 : 1,5 к содержанию B_2O_3. Соединение Cr растворяется в жидкости, применяемой для замешивания цемента. С. И.

33344 П. Способ производства глиноземистого цемента светлого оттенка (Procédé de fabrication de ciment alumineux de couleur claire) [Albright & Wilson Ltd]. Франц. пат. 1092720, 24.04.55, [Rev. matér constr. et trav. publics., 1955, № 478—479, d32) (франц.)]

Из шлаков, образующихся в печах при произ-ве фосфора и содержащих <2% F и <5% SiO_2, можно получить при их медленном охлаждении качеств. глиноземистый цемент. В. З.

См. также: Силикаты 32208, 32219, 32236. Стекло 31756, 31757. Керамика: строительная 32212; электрокерамика 31798, 31302, 31822, 31823, 31831, 31832, 31833, 31835, 32209. Огнеупоры 34642, 34757, 34771, 34801. Вяжущие материалы 32278.

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

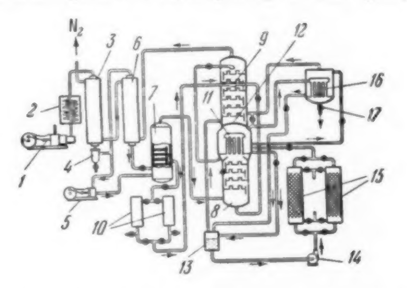
33345. Влияние промежутка времени между сливами плава и его уровня на производительность карбидных печей. Микулинский А. С., Юманова Л. В., Хим. пром-сть, 1953, № 7, 20—22

Показано на печи небольшой мощности наличие экстремальной функциональной зависимости между производительностью печи и продолжительностью

плавки. Указано также на необходимость оставления в печи после слива некоторого кол-ва карбида, близкого к минимально необходимому. Предложен метод определения производительности печи при различной продолжительности плавки и минимально необходимом уровне карбида в печи, заключающийся в проведении небольшого числа плавок каждой данной продолжительности с одновременным измерением нарастания уровня карбида по времени плавки. Проведенные исследования позволяют увеличить мощность и создать оптимальный режим работы карбидных печей. Д. К.

33346 П. Способ удаления загрязняющих примесей в процессе разделения газовых смесей. Йендалл (Process and apparatus for eliminating impurities during the separation of gas mixtures. Yendall Edward F.). [Dominion Oxygen Co., Ltd]. Канад. пат. 500321, 2.03.54

Патентуемая воздухоразделительная установка для получения жидкого кислорода (К) и газообразного N_2 отличается системой очистки воздуха (В) от загрязняющих его примесей. Компрессор *1* (см. рис.) сжимает В, который проходит водяной холодильник *2* и теплообменник *3*, где охлаждается обратным потоком азота; выделяющиеся здесь примеси (влага, CO_2) задерживаются в сепараторе *4*. Затем В распределяется по двум направлениям: одна часть В расширяется в поршневом детандере *5*, а другая проходит теплообменник *6*, где охлаждается потоком азота, после чего дросселируется в нижнюю часть промывной колонны *7*, давление в которой такое же, как в нижней колонне *8*. При дросселировании В в *7* образуется жидкость, которая используется для промывки несжижившейся части В, а также В, поступающего в *7* из *5*; при этом жидкость насыщается содержащимися в В загрязнениями, которые находятся в ней в растворенном и во взвешенном состоянии. Очищ. В выводится из *7* сверху и поступает в нижнюю колонну *8*, а жидкость дросселируется до давления в верхней колонне *9*, проходит переключающиеся фильтры *10*, где освобождается от загрязнений, и поступает в среднюю часть колонны *9*. В колонне *8* происходит разделение В с получением жидкого азота в карманах конденсатора *11*, откуда азот подается на верх колонны *9*, и жидкости, обогащенной К, которая подается в среднюю часть колонны *9*. В колонне *9* получают газообразный N_2, который выводится сверху и поступает в теплообменник *6*, и жидкий К, собирающийся над конденсатором *11*, отделенным от колонны *9* глухой перегородкой *12*. Жидкий К из *9* стекает в сборник *13*, откуда засасывается насосом *14*, который направляет К в переключающиеся адсорберы *15*; здесь поглощаются примеси углеводородов, в частности C_2H_2. Очищ. жидкий К поступает в межтрубное пространство конденсатора *11*, где давление выше, чем в колонне *9*; испаряющийся К из *11* направляется в трубное пространство выносного конденсатора *16*, в межтрубное пространство которого дросселируется часть жидкого К из *11*; здесь он испаряется и поступает в нижнюю часть колонны *9*, конденсируя в то же время К в трубках *16*; жидкий К выводится из *16* через сливной вентиль *17*. Испарение К в *16* происходит неполностью, причем в остаточной жидкости концентрируются нелетучие загрязнения; эта жидкость дросселируется в *13*, откуда с общим потоком жидкого К проходит адсорберы *15*. Ю. П.



33347 П. Выделение наиболее легко конденсирующихся фракций из газовых смесей при помощи глубокого охлаждения (Perfectionnements dans la séparation frigorifique des fractions les plus facilement condensables de mélanges gazeux) [Air Liquide, Soc. An. pour l'Exploitation des Procédés Georges Claude]. Франц. пат. 1065725, 28.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 9, 2039 (нем.)]

Газовая смесь подвергается сжатию и направляется в теплообменник. Давление сжатия выбирается так, чтобы в теплообменнике происходила конденсация части высококипящей фракции. Далее газовая смесь приводится в контакт с жидкостью, имеющей достаточно низкую т-ру для конденсации всей высококипящей фракции. Напр., при охлаждении до —35° при давл. 18 *ата* смеси, содержащей (в %): H_2 и N_2 23, C_3H_6 6, CH_4 27, C_3H_8 5, C_2H_4 15 и C_2H_6 24, происходит частичная конденсация легко конденсирующихся компонентов — C_3H_8, C_3H_6 и др. Газовая смесь, выходящая из теплообменника, направляется в колонну, орошаемую конденсатом, освобожденным от C_3H_8 и C_3H_6. Полученные фракции C_3H_8 и C_3H_6 разделяются ректификацией в отдельных колоннах. В. К.

33348 П. Способ получения карбида кальция в шахтной печи (Fremgangsmåde til fremstilling af kalciumkarbid i en skaktovn) [Stamicarbon N. V.]. Дат. пат. 79336, 6.06.55

CaC_2 получают в шахтной печи путем частичной газификации топлива шихты кислородным дутьем, причем весовое отношение CaO : C в шихте берут 0,25—0,5. Это приводит к экономии тепла, так как т-ра отходящих газов низка и понижает вязкость плава. Пример: шихта состоит из 80 *кг* кокса с 10%-й зольностью и 55 *кг* известняка (отношение CaO : C = 2 : 5); состав дутья — 77% O_2 и 23% водяного пара; т-ра в печи 2500—2650°, т-ра отходящих газов во время процесса снизилась с 280 до 180°. Полученный продукт выделяет 240 *л* C_2H_2 на 1 *кг*. К. Г.

См. также: 32002, 33513

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

33349. Задачи и значение химии воды в водном хозяйстве. Крист (Aufgaben und Bedeutung der Wasserchemie im Rahmen der Wasserwirtschaft. Christ Wolfgang), Urania (Jena), 1955, **18**, № 11, 424—430 (нем.)

Обзор. Г. К.

33350. Вопросы санитарии в водоснабжении. Уэббер (Some sanitary aspects of water and water supplies. Webber H. F. P.), Brewers' J. (London), 1953, **89**, № 1052, 192—195; № 1053, 242—246, № 1054, 293—297 (англ.)

Рассматривается с санитарно-гигиенич. точки зрения присутствие в источниках водоснабжения и резервуарах водорослей, для борьбы с развитием которых могут применяться сульфат Cu, Cl_2, соли кремнефтористоводородной к-ты и другие антисептич. средства (напр. пентахлорфенол). Выбор агента и его дозировка зависят от состава воды, наличия в ней органич. примесей, солей Fe^{2+} и специфич. микрофлоры. Дан обзор

методов бактериологич. анализа воды. Указано, что вода, применяемая в пивоварении, должна иметь титр Coli ⩾100. Наличие органич. примесей является косвенным показателем загрязненности воды. Доброкачественная вода не должна содержать >0,1 *мг/л* солевого аммиака, >0,1 *мг/л* альбуминоидного азота, > 2 *мг/л* нитритов и > 30 *мг/л* нитратов. Хлорирование воды дозами, обеспечивающими остаточную конц-ию хлора 0,02—0,05 *мг/л*, дает бактериально доброкачественную воду. В некоторых случаях для повышения моющей способности воды (при использовании ее для мытья аппаратуры, чанов и посуды) целесообразно ее умягчать, хлорировать и подавать к месту использования под высоким давлением (до 50 *атм*). Для придания воде дезинфицирующих свойств в нее вводят хлор, гипохлориты, хлорамины, сернистую к-ту, формалин, перекись водорода и в-ва, содержащие четвертичные аммониевые основания. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1953, 5416. В. К.

33351. Состояние нижнего течения Эльбы. (Обзор гидробиологических, химических и бактериологических исследований, произведенных летом 1953 г.) **Ауэрбах** (Der Zustand der Unterelbe. Bericht über hydrobiologische, chemische und bakteriologischen Untersuchungen im Sommer 1953. Auerbach), Gas- und Wasserfach, 1955, **96**, № 20, 664 (нем.)

Обследуемый участок р. Эльбы от Гамбурга до устья представляет интересное сочетание влияния больших загрязнений промышленного и портового города с влиянием морских приливов и отливов, приносящих свежую воду, новые запасы кислорода и стимулирующих сложные изменения в направлении течений на этом участке реки. Отмечены зоны максим. загрязнения и постепенного самоочищения реки. Н. В.

33352. Санитарная гигиеническая оценка работы фильтров АКХ. Ильинский И. И., Зимина М. Н., Чебыкин И. М., Гигиена и санитария, 1955, № 12, 12—16

Сравнительные испытания скорых фильтров (СФ) и фильтров Академии коммунального хозяйства (ФАКХ), проведенные на водопроводе Боз-Су, показали, что производительность ФАКХ в 3—3,5 раза выше, чем СФ, а скорость фильтрования выше в 2 раза. Фильтрат ФАКХ не имеет привкуса и запаха, мутность его (0,4—1,4 *мг/л*) выше, чем у СФ (0,1—0,6 *мг/л*). По бактериологич. показателям качество фильтратов одинаково; по улавливанию живых водн. организмов ФАКХ работают хуже СФ, но все же удовлетворяют требованиям ГОСТ. Г. К.

33353. Исследование грязеемкости фильтрующих материалов. Тетеркин Е. Н. В сб.: Исследования по водоподготовке. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитектуре, 1955, 54—83

Изложены результаты исследований грязеемкости (Г) фильтров, произведенные в ин-те Водгео. Работа проведена в лабор. стеклянных фильтрах диам. 48 *мм*. Выяснилось, что Г зависит от характера фильтруемой взвеси. При взвеси, состоящей из гидроокиси Al, Г равна 2 *кг/м²*, а состоящей из карбоната кальция 95 *кг/м²*. Г следует рассматривать как подсобный показатель, а основным параметром фильтра является его пропускная способность. Наиболее эффективным следует считать 2-слойный фильтр из песка, на котором расположен более крупный антрацит, зерна которого при промывке не должны смешиваться с песком. При правильно подобранном материале фильтрование сверху вниз и снизу вверх дает одинаковые результаты. Целесообразно применение высоких (1200—1500 *мм*) слоев фильтрующего материала. При предельно допустимой для прямоточных фильтров конц-ии взвеси 300 *мг/л* уд. пропускная способность составляет 30—40 *м³/м²*, а Г при глинистой взвеси, коагулированной сульфатом Al, может достигать 30 *кг/м²*. Г. К.

33354. Результаты наладки горизонтального и вертикального смесителей на станции известкования. Егоров А. И. В сб.: Исследования по водоподготовке. М.,Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитектуре, 1955, 137—146

Путем сравнения щелочности известкуемой воды показано преимущество вихревого смесителя (С) по сравнению с дырчатым С. Устроить С с мешалкой не удалось, так как он зарастал карбонатами и мотор перегревался. Щелочность воды после дырчатого С в среднем составляла 0,7 *мг-экв/л*, отклоняясь на ±0,45 *мг-экв/л*. После отстойников средняя щелочность была 0,6—1,7 *мг-экв/л* с отклонениями (по отдельным отстойникам) ±0,7 *мг-экв/л*. Щелочность воды после вихревого С составляла в среднем 1,14 *мг/экв/л*, отклонялась на ±0,15; после же отстойников она снижалась до 0,3—0,5 *мг-экв/л* с отклонениями ±0,12. Г. К.

33355. Теоретическое и экспериментальное обоснование хлораторов новых конструкций. Кульский Л. А., Гороновский И. Т., Шевченко М. А. В сб.: Улучшение технологии очистки питьевой воды. Киев, Изд-во АН УССР, 1955, 69—84

Разработка конструкции вакуумных хлораторов потребовала проведения теоретич. и опытных исследований работы основных узлов хлораторов: дросселирующих устройств, измерителей расхода газа и многоступенчатых водоструйных насосов. Приведены зависимости, характеризующие их работу. Л. Ф.

33356. Обработка воды озоном. Бушар (Ozone for water treatment. Bouchard J. C.), Municip. Utilities Mag., 1955, **93**, № 5, 58—59, 73—74 (англ.)

Намечено строительство первой в Канаде водопроводной станции с обеззараживанием воды озоном. Озонная установка будет работать по тому же принципу, что и 136 установок в городах Франции. Продолжительность контакта озонированного воздуха с водой 3—5 мин. в зависимости от т-ры воды. Расход электроэнергии по опытным данным составляет 26 *вт-ч* на 1 *м³* предварительно фильтрованной воды. А. Ф.

33357. Освобождение питьевой воды от неорганического мышьяка в полевых условиях. Березман Р. И., Гигиена и санитария, 1955, № 12, 40—41

Производились лабор. опыты по коагуляции воды, в которую искусственно добавлялась As_2O_3 в конц-ии 10 *мг/л*. Коагуляция осуществлялась р-ром хлорного Fe с добавкой окиси Mg. В обработанной воде оставалось 0,2—1,1 *мг/л* As_2O_3. При использовании заранее приготовленного $Fe(OH)_3$ результаты обработки ухудшались. Г. К.

33358. О пригодности извести для обработки воды. Ульрих (Über die Eignung von Ätzkalk für die Entkarbonisierung von Wasser. Ulrich E. A.), Z. Techn. Überwachungs-Vereins München, 1955, **7**, № 10, 377—378 (нем.)

При известковании воды с последующим ее отстаиванием можно использовать практически любую продажную известь, при условии, что она не содержит много гипса, который увеличивает некарбонатную жесткость воды. При известковании воды с последующим контактным осветлением требуется высококачественная мелкомолотая известь с содержанием активной CaO>72%. Г. К.

33359. Известь и ее гашение. Лордли (Lime and lime slaking. Lordley H. E.), Water and Sewage Works, 1955, **102**, № 6, R214—R215 (англ.)

Для водоочистных установок следует применять известь, получаемую из обогащенного известняка с малым содержанием Mg. Гашение необходимо произ-

водить в спец. гасильных аппаратах при 71—83°, подавая 4-кратное кол-во воды, что обеспечивает достаточную текучесть молока. В США известь содержит 90—96% CaO. Г. К.

33360. **Опреснение морской воды.** Лестер (Producing fresh water from sea water. Leicester J.), Newnes Pract. Mech., 1955, **22**, № 257, 353—354 (англ.)

Краткое описание испарительных установок, используемых на морских судах. Н. С.

33361. **Электрохимический метод умягчения воды.** Ленчевский О. С. В сб.: Исследования по водоподготовке. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитектуре, 1955, 116—125

Описана схема электрохим. умягчения воды (ЭХУ). Вода сначала проходит катодную обработку, в результате чего в ней образуется щелочь, осаждающая Mg^{2+} и Ca^{2+}, которые выделяются в осадок в осветлителе. Затем вода фильтруется через осветлительный фильтр и пропускается через анодные камеры 2-го электролизера. В лабор. условиях расход электроэнергии на ЭХУ составлял $\sim$2 *квт-ч* на 1 *г-экв* удаляемой жесткости. При полном умягчении воды с общей жесткостью 3,8—10,5 *мг-экв/л* и солесодержанием 240—1480 *мг/л* после ЭХУ остаточная жесткость составляла 0,02—0,05 *мг-экв/л*, солесодержание 20—650 *мг/л*. При неполном умягчении — опреснении воды с жесткостью 46 *мг-экв/л* и солесодержанием 3160 *мг/л* остаточная жесткость составляла 1—7 *мг-экв/л*, плотный остаток 150—510 *мг/л*. Г. К.

33362. **Электрохимическое обессоливание воды.** Ленчевский О. С., Водоснабжение и сан. техника, 1955, № 7, 1—5

Рассматриваются возможные схемы электрохим. опреснения воды (ЭХО) с теоретич. и эксперим. точек зрения. Рекомендуется схема ЭХО, предусматривающая использование получающихся щелочей для осаждения Mg^{2+} и Ca^{2+} ионов с последующим фильтрованием воды, после чего следует ее вторичное ЭХО. Солесодержание воды при этом снижается с 250—1500 *мг/л* до 12—150 *мг/л* при расходе энергии 40 *квт-ч/м³*. Другой перспективной схемой является электроионитное обессоливание в многокамерных ваннах, разделенных ионитовыми пористыми перегородками, не позволяющими диффундировать ионам в обратном направлении под влиянием разности конц-ий. Это резко сокращает расход электроэнергии, который, по опытам Водгео, лежит в пределах 1,75—7,3 *квт-ч/м³* для пресных вод, 34 *квт-ч/м³* для воды Каспийского моря и 86 *квт-ч/м³* для воды океанов. Г. К.

33363. **Значение подготовки воды для питания паровых котлов.** Шплиттгербер (Bedeutung und Auswirkung der Aufbereitung des Kesselspeisewassers. Splittgerber A.), Z. Techn. Überwachungs-Vereins München, 1955, **7**, № 10, 368—373 (нем.)

Изложена история возникновения и развития различных способов водоподготовки. Приведены примеры коррозионного разрушения металла, в частности выход из строя трубок. Г. К.

33364. **Подготовка питательной воды для котлов.** Махер (Neuzeitliche Speisewasseraufbereitung. Macher Lorand), Alkohol-Ind., 1955, **68**, № 11, 263—266 (нем.)

Краткое описание методов внутри- и докотловой обработки воды, а также методов хим. контроля, применяемых на предприятиях винокуренной пром-сти. Н. С.

33365. **Остаточная жесткость и кислород в питательном тракте электростанции.** Шликке (Resthärte und Luftsauerstoff im Kondensat — Speisewasserkreislauf. Schlicke Heinz), Energie (München), 1955, **7**, № 6, 204—205 (нем.)

Отмечается необходимость проведения хим. контроля за отдельными составляющими питательной воды (конденсат турбин; сетевых подогревателей; конденсат, возвращаемый с произ-ва и др.) для своевременного выявления и устранения причин ухудшения качества питатель. воды по жесткости и по конц-ии O_2. Н. С.

33366. **Внутрикотловая обработка воды паровозных котлов и их продувка.** Панайотов (Вътрешна химическа обработка на котловата вода и продухване на локомотивния котел. Панайотов Косьо Ив.), Транспортно дело, 1955, № 3, 20—28 (болг.)

33367. **Новые антинакипины.**— (Developments in feed water treatments.—), Corros. Prevent. and Control., 1955, **2**, № 5, 33—37 (англ.)

Для предупреждения накипеобразования в испарителях, питающихся морской водой, находят широкое применение следующие антинакипины: Belloid TD (натриевая соль дисульфокислоты динафтилметана) и Sequestrol (натриевая соль этилендиаминотетрауксусной к-ты). Указанные антинакипины устойчивы при т-ре $\leqslant$150°, не токсичны, их оптимальная дозировка равна 0,002 вес.% или $\sim$17 *г* на 1 *т* питательной воды. Наилучшие результаты получены при одновременном использовании антинакипинов и пеногасителей (полиэтиленгликолей); последние должны добавляться к питательной воде в кол-ве 0,0005 вес.%. Н. С.

33368. **Деаэрация питательной воды котлов.**— (De-aeration of boiler feed water.—), Gas Times, 1955, **82**, № 837, 21—23 (англ.)

Описаны процесс термич. деаэрации воды и типовые деаэрационные установки, применяемые при подготовке питательной воды котлов. Н. С.

33369. **Обезмасливание конденсата пара активным углем.** Эрди (Páravizek olajtalanítása aktívszénnel. Érdi Henrik), Cukoripar, 1954, **7**, № 2, 28—31 (венг.)

Для обезмасливания конденсата пара, содержащего $\sim$7 *мг/л* масла, применялись фильтры, загруженные активным углем (АУ) Hydraffin K 87. Площадь фильтра 0,64 *м²*, высота слоя АУ 1,12 *м*, диаметр зерен 1—3 *мм*, скорость фильтрования 8—10 *м/час*. Фильтры работали до тех пор, пока содержание масла в фильтрате не повышалось до 2,5 *мг/л*, к этому времени было задержано $\sim$35% масла от веса загруженного в фильтр АУ. Установлено, что оптимальная т-ра для обезмасливания конденсата активным углем 140—150°. Н. С.

33370. **Отложения в паро-водяном цикле электростанций.**—(Check your steam-water cycle deposits.—), Mod. Power and Engng, 1955, **49**, № 3, 110—111 (англ.)

Перечисляются соединения (акмит, анальцит, ангидрит и др.), наиболее часто встречающиеся в отложениях на различных участках паро-водяного тракта электростанций; указываются возможные причины образования этих соединений и мероприятия, предотвращающие их выделение. Н. С.

33371. **Образование отложений в проточной части турбин.** Ульрих (Turbinenversalzungen. Ulrich K.-H.), Energietechnik, 1955, **5**, № 5, 231—235 (нем.)

Рассматриваются взгляды различных авторов о механизме процессов вспенивания котловой воды и отложения солей и кремнекислоты по паровому тракту, включая проточную часть турбины. Перечисляются мероприятия по борьбе с заносами турбин солями и кремнекислотой: а) совершенствование конструктивного оформления котельных агрегатов; б) организация правильной хим. обработки добавочной воды, включающей для котлов среднего давления удаление коллоидно-дисперсных и органич. примесей, максимально глубокое умягчение, обезмасливание конденсата,

снижение до минимума конц-ии NaOH в котловой воде; для котлов высокого давления, помимо этого, требуется обескремнивание и обессоливание воды; в) организация водн. режима котлов и спец. обработки котловой воды, напр. сульфитом Na. Появляющийся при этом в паре SO_2 предотвращает образование отложений NaOH в турбине. Высказывается пожелание уделять больше внимания калийному режиму. Н. С.

33372. Устойчивость потока питательной воды. Колларич (Stabilitätsfragen der Strömungen in Speisewasservorwärmern. Kollaritsch F.), Energietechnik, 1955, **5**, № 4, 181—182 (нем.)

Устойчивость потока в горизонтальном трубчатом аппарате для предварительного испарения (АПИ) питательной воды (ПВ) зависит от давления и т-ры ПВ: при 132 *ати* и т-ре 190—215° поток стабилен, при 84 *ати* и 140° поток нестабилен, а при 190° — стабилен. Наименьшая стабильность потока отмечается при 26 и 42 *ати*. Увеличение стабильности потока достигается: изменением потока струи в АПИ; установкой вентиля, разрешающего снизить т-ру ПВ; установкой смесителя, что обеспечивает не только смешение потока, но и стабильность ПВ. Приведены данные по испарителям «Димитров» и методы увеличения в них стабильности потока ПВ. С. К.

33373. О защите материалов путем обработки воды жидким стеклом. Зельмейер (Über den Werkstoffschutz durch Silikat-Wasseraufbereitung. Seelmeyer G.), Werkstoffe und Korrosion, 1954, **5**, № 12, 483—488 (нем).

Приведены данные о применении добавки к воде силиката Na с целью защиты от коррозии труб в установках с теплой и холодной водой и от образования накипи в установках с горячей водой. Твердый силикат Na вследствие своей незначительной растворимости применяется главным образом в установках с горячей водой, а жидкое стекло — с холодной, так как в холодной воде на поверхности твердых частиц силиката Na быстро образуются силикаты Ca и Mg, препятствующие его полному растворению. Добавки пригодны в случае вод с малой и средней жесткостью и особенно в случае агрессивных вод. Конц-ия растворенной в воде CO_2 не оказывает влияния в отличие от растворенных хлоридов. При добавке жидкого стекла к воде, содержащей бикарбонат Ca, pH воды повышается, выпадает $CaCO_3$, захватывая с собой частицы SiO_2 и приводя к образованию твердых отложений. Приведены описания и схемы нескольких установок. Механизм защитного действия силиката Na состоит в образовании на поверхности металла защитного слоя силикатов Fe и Zn (ионы которых поступают в р-р в результате коррозии металла). Приведены результаты последних опытов по применению для аналогичных целей силикатно-фосфатных смесей. Эффективность этого способа еще точно не установлена. П. В.

33374. Водоподготовка в текстильной промышленности. Рейхлинг (Die Wasseraufbereitung in der Textilveredlungsindustrie. Reichling Otto), Melliand Textilber., 1955, **36**, № 1, 79—83 (нем.) Обзор. П. Ч.

33375. Обработка воды в угледобывающей промышленности. Уолш (Water treatment at collieries. Walsh F.), Colliery Engng, 1955, **32**, № 373, 95—99 (англ.)

Описаны методы обработки воды, применяемые в угледобывающей пром-сти (содо-известкование, Na-катионирование, внутрикотловая обработка, сульфитирование и др.). Н. С.

33376. Определение цианидов и роданидов в очень малых концентрациях. Лурье Ю. Ю., Панова В. А., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 6, 672—675

Предложен колориметрич. метод определения цианидов (в конц-ии ~0,01 *мг/л*) в сточных водах без предварительного концентрирования. Сущность метода заключается в превращении цианидов в бромистый циан при добавлении бромной воды к анализируемому нейтр. или кислому р-ру. Избыток брома удаляется и добавляется пиридин, с которым бромистый циан образует продукт присоединения $C_5H_5N(CN)Br$, дающий окрашенное в интенсивно красный цвет соединение с солянокислым бензидином. Метод позволяет определять сумму всех токсичных цианидов (простых и комплексных) и исключает влияние нетоксичных ферроцианидов при конц-ии их ≤10 *мг/л*. Описанный метод может быть применен и для определения роданидов. Э. М.

33377. Определение в воде свободного формальдегида. Оуэнс (Method for determination of free formaldehyde. Owens Daniel K.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 8, 939—940 (англ.)

Предложен метод определения присутствия в воде CH_2O при помощи фенилгидразина и $K_3[Fe(CN)_6]$ (I). Под действием I формальдегид дает продукт окисления, который в присутствии фенилгидразина сообщает воде оранжевую окраску. Окраска может быть извлечена *н*-бутанолом. Окраска, возникающая в щел. среде, более стабильна и интенсивна по сравнению с возникающей в кислой среде, но из щел. среды извлечение ее *н*-бутанолом затруднено ввиду образования устойчивых эмульсий. Поэтому р-цию проводят в кислой среде. С. С.

33378. Охрана водоисточников и очистка сточных вод. Хёрлер (Gewässerschutz und Abwasserreinigung. Hörler A.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1953, **8**, № 2, 58—60; № 3, 100—109 (нем.)

Рассматривается вопрос о необходимости очистки сточных вод в связи с возможностью загрязнения ими открытых водотоков и подземных вод, используемых для питьевого водоснабжения. Приводятся сведения о самоочищении водотоков и об удалении отдельных примесей из сточных вод. В. К.

33379. Влияние промышленных сточных вод и сплава на донную фауну рек. Часть II. Влияние вод химической промышленности на донную фауну р. Камы и ее притоков. Таусон А. О., Уч. зап. Молотовск. ун-та, 1955, **7**, № 3, 71—111

Изучалось влияние сточных вод (СВ) анилино-красочной, содовой, азотно-туковой, коксохим. и нефтяной пром-сти на фауну р. Камы и ее притоков. Предварительные опыты по определению воздействия некоторых компонентов этих СВ на водн. организмы показали бо́льшую токсичность бихроматов по сравнению с хроматами, малахитового зеленого по сравнению с метиловым фиолетовым и обоих этих красителей по сравнению с ализарином и метиловым оранжевым. Наблюдения над рекой в естественных условиях указывают на уничтожение в ней донной фауны, планктона и рыб в районе сброса СВ анилино-красочных з-дов. Менее токсичны СВ от произ-ва сернистого черного и нигрозина вследствие их малой растворимости в воде. СВ от произ-ва соды по методу Сольвея (дестиллерная жидкость) пагубны для рыб и донной фауны, особенно в период мелководья, при повышении конц-ии минер. солей в воде. Азотно-туковая пром-сть дает СВ различной степени вредности в зависимости от состава применяемого сырья. В частности, СВ одного азотно-тукового з-да, перерабатывающего калийные и фосфатные руды, не только не подавляют фауну реки, но стимулируют ее колич. развитие. Сильно токсичны СВ коксохим. з-дов. Под влиянием их на большом расстоянии (до 80 *км*) вниз по течению в реке исчезает донная фауна, планктон и рыбы. СВ нефтяной пром-сти также вредно отзываются на рыб-

ном хозяйстве, так как оседающие на дно нефтепродукты уничтожают или обедняют донную фауну. Часть I см. Уч. зап. Молотовск. ун-та, 1951, **6**, № 2. Н. В.

33380. Прибор для контроля содержания нитрата аммония в сточных водах цеха. Кричмар С. И., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 6, 748

Прибор, предназначаемый для сигнализации о появлении NH_4NO_3 в сточных водах (СВ) цехов произ-ва аммиачной селитры, основан на принципе измерения электропроводности. Приводится схема прибора, состоящего из стабилизатора напряжения (источник сетевого питания типа ИП-3), селенового выпрямителя, датчика, состоящего из 2 электродов из нержавеющей стали и регистрирующего электронного потенциометра типа ЭПД-17 с позиционным регулятором. При повышении конц-ии NH_4NO_3 в СВ позиционный регулятор дает световой сигнал. Разница между показаниями прибора и данными хим. анализа колеблется в интервале 0,18—0,25 *г/л* NH_4NO_3. Эта разница может служить поправкой при анализах. Э. М.

33381. Введение в эксплуатацию установки для очистки сточных вод. Бенас (Putting a sewage treatment plant into operation. Benas Benjamin), Proc. Amer. Soc. civil Engrs, 1953, **79**, № 257 (англ.)

33382. Проект установки для очистки сточных вод. Бартлетт (The design of the sewage treatment works for Bracknell New Town. Bartlett R. E.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1954, № 1, 5—15 (англ.)

См. РЖХим, 1954, 34858.

33383. Приток сточных вод к очистным сооружениям и анализ их работы. Эскритт (Rates of sewage flow and analyses at the works. Escritt L. B.), Municip. Engng, 1955, **132**, № 3399, 229 (англ.)

Приведены методы исчисления расчетных расходов сточных вод (СВ) в канализации. Указаны средний за год суточный приток СВ, приток СВ в сухую погоду, неравномерность притока по времени суток, кол-во дождевых вод, поступающих в общесплавную канализацию. Даны методы оценки конц-ии загрязнений в СВ, показателем которых является БПК. В. К.

33384. Влияние вертикального сечения биофильтра на эффект очистки сточных вод. Глойна, Смит (Vertical separators aid in experimental trickling filter. Gloyna E. F., Smith Mansel), Public. Works, 1954, **85**, № 6, 75—76, 158, 160 (англ.)

Авторы проводили опыты по биохимич. очистке бытовых сточных вод на биофильтре, состоящем из 6 последовательных секций, каждая высотой 30 *см*, заполненных в качестве фильтрующего материала кусками известняка крупностью 50—100 *мм*. Работа на установке проводилась в течение 3 лет. Средняя т-ра, гидравлич. нагрузка и конц-ия органич. примесей поддерживались постоянными. Интенсивность аэрации варьировалась путем подачи воздуха в каждую секцию биофильтра. Приведенные данные показывают, что снижение БПК на глубине 1,8 *м* достигает при принудительной аэрации 90%; без принудительной аэрации 75%. Ю. Р.

33385. Бактерицидный эффект хлорирования сточных вод. I. Статистический анализ данных, полученных на станциях очистки сточных вод. II. Теоретические обоснования. Хесс, Дьячишин, Де Фалко (Bactericidal effects of sewage chlorination. II. Teoretical aspects. Hess Seth G., Diachishin Alex N., De Falco Paul, Jr), Sewage and Industr. Wastes, 1953, **25**, № 8, 909—917 (англ.)

33386. Диаграмма для определения процента созревания ила. Берли (Chart for determining per cent sludge digestion. Burley Fred H.), Water and Sewage Works, 1955, **102**, № 6, R290 (англ.)

Предложена 3-угольная диаграмма для оценки качества работы септиктенка по найденному проценту летучих в-в в сыром иле и в иле, прошедшем через септиктенк. На одной из сторон треугольника (Т) откладывают процент летучих в-в в сыром иле, на другой — процент летучих в-в после его загнивания. 1-ю точку соединяют с противоположным углом Т, от 2-й проводят прямую, параллельную основанию Т. Из точки пересечения этих линий проводят прямую к вершине Т и продолжают ее до пересечения с основанием Т. Найденная точка указывает процент уменьшения летучих в-в в созревающем иле. Н. В.

33387. Биохимическое окисление цианидов совместно с бытовыми сточными водами и в отсутствие последних. Петтет, Милс (Biological treatment of cyanides, with and without sewage. Pettet A. E. J., Mills E. V.), J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 8, 434—444 (англ.)

Проведенные авторами опыты по биохимич. окислению цианидов (Ц) показали, что при условии постепенного привыкания биофильтра конц-ия Ц в воде, поступающей на биофильтр, может быть доведена до 100 *мг/л* (в расчете на HCN). Ц калия и комплексные Ц Cd и Zn окисляются при этом более чем на 99%; комплексные Ц Cu и Ni — на 75%; комплексные Ц Fe окисляются в очень малой степени. Азот Ц обнаруживается в фильтрате в виде NH_3, NO_2^- или NO_3^-. Окислению могут подвергаться как р-ры Ц в чистой воде, так и смесь Ц с бытовыми сточными водами. Степень очистки сточных вод в присутствии Ц несколько снижается, но процесс ее полностью не подавляется даже при конц-ии 100 *мг/л* любого из указанных Ц. Способность биофильтра окислять Ц в высоких конц-иях сохраняется ~2 недель после прекращения напуска из него Ц. С. П.

33388. Химическая и биохимическая очистка сточных вод предприятий мясной промышленности. Карасек (Chemické a biologické čištění odpadních vod masného průmyslu. Karásek Karel), Vodní hospodářství, 1955, **5**, № 3, 96—99 (чеш.)

Описаны результаты опытной хим., биохим. и комбинированной очистки сточных вод (СВ) мясной пром-сти. Хим. очистка при помощи $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при расходе 350—500 *мг/л* $FeCl_3$ производилась в спец. реакторах, состоящих из камер смешения, коагуляции и осаждения. Скорость протекания воды через реактор 0,1—0,25 *л/сек*, скорость перемешивания 150 об/мин. Остаточная конц-ия Fe после очистки не превышала 0,3 *мг/л*. Биохим. очистка производилась на биофильтре башенного типа высотой 6 *м*, диам. 0,75 *м*. Опыты проводились при т-ре от —8° до +19°, удаление осадка через каждые 24 часа. Для сильнозагрязненных СВ рекомендуется комбинированный метод с хим. очисткой при помощи $FeCl_3$ (100—120 *мг/л*) или $Ca(OH)_2$ (50—100 *мг/л*). С. Я.

33389. Промышленные сточные воды. Мердок (Industrial wastes. Murdock Harold R.), Industr. and Engng Chem., 1953, **45**, № 7, 101A—102A, 104A; № 8, 101A—103A (англ.)

33390. Обработка сточной воды с целью повторного использования ее в промышленности. Китинг, Клейс (Treatment of sewage plant effluent for industrial re-use. Keating R. J., Calise V. J.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 7, 773—782 (англ.)

Для возможности повторного использования сточных вод (СВ) в пром-сти они должны быть очищены более тщательно, чем при спуске в водоемы. Если обработанная СВ сильно окрашена органич. красителями,

то во избежание образования органич. обрастаний СВ необходимо подвергнуть дополнительной очистке. Повышенную конц-ию азотсодержащих в-в можно снизить коагуляцией. Нитриты и нитраты коагуляцией не удаляются и содержащие их СВ можно применять только для целей охлаждения. Очищ. СВ с высоким БПК нельзя использовать в охлаждающей системе, так как при этом возможно развитие биообрастаний. Присутствие в СВ растворенных солей не мешает применению их в охлаждающей системе, но при кипячении таких СВ под большим давлением образуется накипь. Указываются способы дополнительной обработки СВ в каждом отдельном случае. С. С.

33391. **Установки для осветления и охлаждения сточных вод коксового завода в Дюссельдорфе. Юнгеблут, Остерло** (Abwasser-, Klär- und Kühlanlagen auf der Kokerei der Stadtwerke Düsseldorf. Jungeblut Vinzenz, Osterloh Kurt), Gas- und Wasserfach, 1954, **95**, № 11, 351—354 (нем.)

Установка для очистки сточных вод (СВ) от промывки генераторного газа состоит из горизонтального отстойника, после которого СВ перекачиваются на градирню и используются повторно. Для предотвращения перекисления 15% СВ удаляются в осветлитель (О), а взамен добавляется свежая вода с жесткостью 13,7 *мг/экв/л*. О предназначен для обработки аммиачной воды, продувки горизонтального отстойника и сбора СВ от бензольной ф-ки, различных промывных производственных вод и конденсатов. В головной части О устроена конусная камера, на дне которой расположены воздухораспределительные трубы. Продувка воздухом, иногда совместно с паром, удаляет из СВ H_2S, снижая его конц-ию с 160—172 до 9—37 *мг/л* без пара и до 0—29 *мг/л* с паром; одновременно удаляется практически весь свободный NH_3 (связанный остается); пузырьки воздуха увлекают на поверхность камеры масла, задерживаемые щитками и удаляемые оттуда. Оптимальный расход воздуха 0,8 $м^3$ на 1 $м^3$ воды. Добавление извести не улучшает очистки. После продувки стоки проходят О с временем отстоя 3 часа. При этом конц-ия грубодисперсных примесей снижается с 500 до 100 *мг/л*. После такой обработки СВ з-да направить в канализационную сеть города. Г. К.

33392. **Отстойники с восходящим потоком для очистки сточных вод газоочисток доменных печей. Шур А. Я.**, Водоснабжение и сан. техника, 1955, № 7, 33—36

Приводятся литературные данные по зарубежным отстойникам с вертикальным движением воды и сгребанием шлама к центру вращающимися скребками. Вода с содержанием 1,7—4,3 *г/л* колошниковой пыли входит по касательной в центральную камеру, из которой вытекает в остойник, где осветляется до содержания 17—86 *мг/л* взвеси. Во избежание наличия мертвых углов диаметр отстойника должен быть $\leqslant$32 *м*. Скорость подъема воды 2,8—3,8 *м/сек*. Г. К.

33393. **О связывании сероводорода природной болотной рудой. Свинарский, Кучинская** (O zdolności wiązania siarkovodoru przez naturalne rudy darniowe. Świnarski Antoni, Kuczyńska Irena), Gaz, woda, techn. sanit., 1955, **29**, № 11, 377—378 (польск.)

Проведены опыты по проверке предположения, что при очистке коксового газа от сероводорода болотной рудой (БР) основную роль играет содержащийся в ней гидрат окиси железа α-FeOOH. Для этого исследовалась поглощающая способность естественной БР и БР, обогащенной на 10,3% искусственно осажденным α-FeOOH. При этом кол-во связываемого БР H_2S возросло в два раза, что и подтвердило основную роль α-FeOOH. Выяснено, что при регенерации истощенной руды окислением ее воздухом происходит увеличение поглощающей способности, так как при этом часть окиси Fe переходит в гидрат окиси. Условием использования увеличенной поглощающей способности БР является экстрагирование серы. Г. К.

33394. **Измерительные приборы на установках для очистки сточных вод предприятий, имеющих отделочные цеха. Линфорд** (Instrumentation in the disposal of finishing wastes. Linford A.), Electroplat. and Metal-Finish., 1955, **8**, № 11, 384—388 (англ.)

Сточные воды (СВ) отделочных цехов, содержащие цианиды и хроматы, рекомендуется обрабатывать известью и сульфатом двухвалентного железа. Для этого необходимо измерять расход СВ и их pH. Описан ряд расходомеров для измерения потоков в открытых каналах за счет сужений, создающих перепад уровней, воспринимаемых прибором. Для измерения pH применяют системы со стеклянными электродами, температурной компенсацией и дистанционной передачей результатов измерений. Применяются устройства для автоматич. поддержания pH на требующемся уровне путем воздействия сигналов от регистратора-измерителя pH на мембранные вентили, управляемые сжатым воздухом, и вводящие необходимое кол-во реагентов в растворенном виде. Для получения надежной работы следует между местом ввода реагентов и местом замера pH устанавливать механич. мешалку для выравнивания состава СВ. Г. К.

33395. **Применение ионитных фильтров для извлечения металлов из промывных вод цехов гальванических покрытий. Фаджен** (Operation of ion exchange units for treatment of electroplating wastes. Fadgen T. J.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 2, 206—208 (англ.)

На з-де компании Дженерал Моторс в Трентоне промывные воды цеха гальванических покрытий возвращаются в произ-во после извлечения из них Cr, Ni и Cu на ионитных фильтрах. Промывные и сточные воды от операций хромирования, никелирования и кислого меднения собираются раздельно и фильтруются через катионитные фильтры, извлекающие металлы, а затем через анионитный фильтр для снижения кислотности и извлечения хроматов. Ni из катионитного фильтра извлекается серной к-той. Полученный р-р сульфата Ni с избытком к-ты перед возвращением в произ-во нейтрализуется карбонатом Ni. Cu извлекается из катионита также H_2SO_4, кислый р-р $CuSO_4$ непосредственно возвращается в ванны кислого меднения. Хроматы извлекаются из анионитного фильтра р-ром NaOH и затем осаждаются $Ba(OH)_2$. Возврат в произ-во воды, Ni, Cu и Cr окупают стоимость эксплуатации установки. В. К.

33396 К. **Море и морская вода. Тубелевич** (Morze i woda morska. Tubielewicz Witold, Szozecin, Panstw. Wydawn. Nauk, 1955, 170 s, il, mapy, 9,45 zł) (польск.)

33397 Д. **Исследование работы двухъярусных отстойников малой производительности для очистки хозяйственно-бытовых сточных вод. Гончаров Ф. С.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Ленингр. инж.-строит. ин-т, Л., 1955

33398 П. **Обескремнивание воды** (Removal of silica from water) [The Permutit Co., Ltd]. Австрал. пат. 162140, 7.04.55

Технологический процесс обескремнивания горячей воды методом совместного H — OH-ионирования, отличающийся тем, что регенерация анионита производится горячим р-ром. Н. С.

33399 П. **Состав для обработки котловой воды** (Boiler water treating composition) [Goodrich Co.

B. F.]. Англ. пат. 724683, 23. 02. 55 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 5, 254 (англ.)]

Для поддержания в питательной воде котлов конц-ии 0,25—5,0 *мг/л* полиакрилата, который способствует образованию текучего гелеобразного шлама, предлагается вводить смесь, состоящую из 0,5—50 вес.% полиакрилата и 99,5—50% карбоната (или бикарбоната, орто- или полифосфата) щел. металла. Н. С.

См. **также**: Анализ: NO_3^- 32308; SO_4^{2-} 32309, PO_4^{3-} 32787, 32788, Ca^{2+} и Mg^{2+} 32756, O_2 32790; щелочность 32311; формальдегид 32861; полевая лаборатория 32310; полевой солемер 32942; объемные микрометоды 32314. Св-ва примесей: полимеризация H_2SiO_3 32219; гуминовая к-та 32307. Физ. - хим. основы технологии: коагуляция $Al(OH)_3$ 32172, 32193; $Fe(OH)_3$ 32193; экстракция 34788. Внутрикотловые процессы: капельная конденсация паров 31934; пленки стеариновой к-ты на металле 32143. Иониты; ионный обмен 32166, 34786, 34787; катионитные мембраны 32168. Коррозия: окисление Fe парами воды 31970; котлов 34670, 34671; испарителей 34673; антикоррозионная обработка воды 34686, 34722, 34725. Утилизация и удаление отходов из сточных вод: фенольных 33423; газогенераторных 34163; произ-ва крафтцеллюлозы 34184; бродильной пром-сти 34397; сульфитные щелока 34175, 34176, 34195, 34196

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

33400. Процессы переработки угля. Гаскилл (Processing of coal. Gaskill M. S.), Gas World, 1954, **139**, № 3639, 1322—1329 (англ.)
См. РЖХим, 1955, 2760

33401. Перевозка и хранение топлива. Буки (The handling and storage of fuels. Bookey J. T. B.), Fuel Efficiency, 1954, **3**, № 17, 114—116, 118, 120—121 (англ.)

33402. Продукты химической переработки угля в Голландии. Вас (Coal-chemicals in Holland. Waes J. P. M. van), Chem. Trade J. and Chem. Engr, 1955, **136**, № 3531, 291—292, 294 (англ.)

33403. Техника и экономика химической переработки угля. Недельман (Tecnica ed economia della chimica del carbone. Nedelmann H.), Riv. combust., 1954, **8**, № 12, 865—881 (итал.)

33404. Изменение структуры угля при термической обработке и окислении (микрорадиографическое изучение угля). Мацуяма (石炭の乾溜および燃燒における組織變化 (宇部炭につきマイクロラジオグラフ的研究). 松山英太郎), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1954, **33**, № 325, 232—237 (япон.; рез. англ.)

Проведено микрорадиографич. исследование изменения микроструктуры некоксующегося угля месторождения Убе при нагревании тонких образцов в вакууме и в воздухе при 600—1600°. Приведены микрорадиограммы характерных проб, из которых видны изменения угля: усадка, размягчение, ошлакование, плавление и испарение минер. включений различных видов и форм в обугленных частях и золе. Н. К.

33405. Гуминовые кислоты и их использование. Кухаренко Т. А., Природа, 1955, № 8, 86—89

33406. Магнитные свойства угля. Хонда (石炭の磁氣的性質に關する一知見. 本田英昌), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1953, **32**, № 317, 486—493 (япон.; рез. англ.)

Измерена магнитная восприимчивость угля нескольких сортов с различной зольностью. Установлено примерное линейное изменение восприимчивости с зольностью образца, на основании чего сделан вывод о возможности установления зольности непосредственно по данным магнитной восприимчивости. А. Н.

33407. Развитие знаний об угле. Фукс (Die Entwicklung unserer Kenntnisse über die Kohle. Fuchs Walter), Freiberger Forschungsh., 1955, **A**, № 33, 5—23 (нем.)

Изложены современные представления о процессе образования угля из лигнина, а также о хим. и физ. структуре бурых и камен. углей. Библ. 12 назв. С. Г.

33408. Обогащение первичного угольного шлама. Голубчик А. Л., Самылин Н. А., Сталь, 1954, № 3, 213—217

В технологич. схемы обогатительных ф-к целесообразно включить отсадочную машину для крупного угольного шлама; при этом не только удаляется значительная часть золы первичного шлама (до 30%), но и резко повышается эффект последующего снижения зольности шлама в процессе обезвоживания на грохотах с щелевидными отверстиями. Обогащение крупнозернистого шлама отсадкой повышает выход кондиционного угольного концентрата, одновременно улучшается работа флотационного отделения обогатительной ф-ки. С. Я.

33409. Расчет выходов продуктов обогащения угля. Пильх (Obliczanie wychodów produktów wzbogacania węgla. Pilch Władysław), Arch. górn. i hutn., 1954, **2**, № 4, 526—536 (польск.; рез. русс., франц.)

Разработанный Грумбрехтом метод расчета выходов продуктов мокрого обогащения углей (концентрата, промежуточной фракции, хвостов) предлагается вести по другой форме, позволяющей одновременно определять средние ошибки анализов и ошибки расчета выходов. Дан полный метод расчета с иллюстрацией его на конкретных примерах. К. З.

33410. Производство прочного кускового кокса из бурых и каменных некоксующихся углей. Часть II. Тейницкий, Кунц (Výroba tvrdého koksu z hnědých a černých nekoksujících uhlí. Čast II. Tejnický B., Kunc J.), Paliva, 1955, **35**, № 8, 224—228 (чеш.)

Проведены лабор. исследования с 1 сортом каменного и 2 сортами бурых углей для изучения влияния крупности зерна и влажности угля на качество получаемых брикетов и кокса. Полученные графич. зависимости позволяют установить оптимальные параметры для получения качественного кокса. Часть I см. РЖХим, 1956, 16972. К. З.

33411. Практика коксования. Селлан-Джонс (Continental coking practice. Cellan-Jones G.), Gas World, 1954, **139**, № 3642, 117—121, 124 (англ.)

Описание процессов и аппаратуры на з-де фирмы Didier Kogag-Hinselmann в Германии, где осуществляются газификация угля, перегонка смолы, получение сырого и очищ. бензола, а также получение сульфата аммония из аммиачной воды. Г. Ш.

33412. Очередные задачи коксохимической промышленности. Шелков А. К., Сталь, 1955, № 8, 675—678

33413. Ускоренный процесс непрерывной перегонки угля. Никлин, Редман (Accelerated continuous carborisation (the rochdale process). Nicklin T., Redman M.), Gas J., 1954, **277**, № 4737, 665—686 (англ.)

Метод дает возможность значительно снизить стоимость произ-ва газа в вертикальных печах непрерывного действия за счет уменьшения расхода сырья, повышения производительности, использования более низкокачественных сортов топлива, улучшения качества газа. Приводятся данные по эксплуатации установки, анализу исходного сырья, кокса, газа, смолы. А. О.

33414. Микроструктура и деформируемость буроугольных смол и пеков. Вальтер (Mikrostruktur und Verformungseigenschaften von Braunkohlenteeren und Pechen. Walther H.), Chem. Technik, 1954, **6**, № 2, 91—97 (нем.)

Микроструктура смол и пеков бурых углей исследовалась в прямом и в отраженном свете, а также при помощи поляризованного света и интерференционного метода. Приводятся и анализируются снимки микроструктур природных асфальтов, нефтяных битумов, смолы каменных и бурых углей и пеков. Установлено, что в отличие от других исследованных микроструктур у буроугольных смол и пеков не обнаружено преобладания колл. систем, что обусловливает их механич. свойства. Это зависит от предварительной термич. обработки и подтверждается измерениями вязкости, которые были проведены для ряда образцов. А. О.

33415. Продукты из каменноугольной смолы и их применение. Недельман (Teererzeugnisse und ihre Verwendung. Nedelmann Heinz), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw., Stoffe, 1954, **5**, № 9, 278—279 (нем.)

О произ-ве в ФРГ продуктов, получаемых из каменноугольной смолы, использовании их внутри страны и вывозе в другие страны. А. К.

33416. Применение торфяного дегтя стеклозавода имени Сталина в дорожном строительстве. Шиманский В. С., Раковский В. С., Журавлева А. Н., Кадач М. Е., Тр. Ин-та торфа АН БССР, 1953, **2**, 173—185

Сырые торфяные дегти не могут быть использованы для дорожных покрытий вследствие плохой связи с каменными материалами. Составленный торфяной деготь, т. е. пек с органич. разжижителями, может применяться для дорожных одежд после предварительных испытаний на опытных участках. То же относится к составленным торфяным дегтям из торфяного пека и сланцевых масел Б. Л.

33417. Каменноугольная смола и получаемые из нее продукты.— (Coal tar and its products.), Gas. J., 1954, **277**, № 4735, 539, 541 (англ.)

Обзор исследований и патентов на продукты, получаемые из каменноугольной смолы, преимущественно применяемые в дорожном строительстве. Библ. 36 назв. А. Г.

33418. Аномалии при измерении осмотического давления бензольных растворов пека. Вуд, Филлипс (Anomalies in osmotic pressure measurements. Wood L. J., Phillips G.), Nature, 1954, **174**, № 4434, 801 (англ.)

Измерено осмотич. давление P в C_6H_6 двух фракций каменноугольного пека (полученных молекулярной дистилляцией, не растворимых в петр. эфире, имеющих средний мол. в. $\sim$400 и состоящих в основном из конденсированных полициклич. ароматич. углеводородов) в осмометре с мембраной из поливинилового спирта. Найдено, что одна из фракций не обнаруживает заметного P вплоть до конц-ии c 0,065 *г* в 100 *мл* р-рителя, тогда как P другой из них снижается с увеличением c. Этот эффект уменьшается при повышении т-ры и не обнаруживается в р-ре нитробензола. Авторы считают, что в р-ре C_6H_6 происходит ассоциация молекул растворенного в-ва. А. Г.

33419. Применение эмульсий каменноугольного пека для защиты асфальтовых дорожных покрытий. Апхем (Protective seal coating with coal tar pitch emulsion. Upham Charles M.), Roads and Streets, 1953, **96**, № 5, 118—119, 134 (англ.)

Многолетние наблюдения показали, что нанесение тонкого покрытия из эмульсии каменноугольного пека, диспергированного в воде с помощью тонкодисперсного необратимого минер. коллоида, надежно защищает поверхность свежеукатанного асфальта от разрушения моторными маслами, бензином, реактивными топливами, соляным туманом, солнечными лучами, большей частью к-т, солей и щелочей. И. А.

33420. Исследования остаточной смолы в металлургическом и газовом коксах. Иоклик, Кюнингер (Untersuchungen über den Restteergehalt im Hutten- und Gaskoks. Joklik A., Küninger K.), Gas, Wasser, Wärme, 1955, **9**, № 7, 143—149 (нем.)

При исследовании образцов кокса, отобранных из разных точек камер коксовых печей или реторт при различных условиях коксования и в различных местах коксосортировки показано, что остаточная смола кокса состоит из высококипящих компонентов (асфальта или пека); ее содержание в металлургич. коксе в $\sim$10 раз выше, чем в коксе газовом, причем оно возрастает с понижением т-ры коксования. Найдена зависимость между крупностью кокса и методом коксосортировки, и содержанием в нем остаточной смолы, определяющим одновременно и механич. прочность кокса. Установлено, что при сжигании коксов наличие остаточной смолы не имеет значения, но при газификации металлургич. кокса требуется усиленная очистка газа от смоляного тумана, при этом следует учитывать загрязненность газа не только туманом, но и пылью. К. З.

33421. Металлургический кокс из шихт. Робертс (Metallurgical coke from blends. Roberts John), Coke and Gas, 1954, **16**, № 178, 113—116 (англ.)

Рассматриваются результаты исследовательской работы по получению металлургич. кокса из шихт коксующихся (К), слабококсующихся (СК) и некоксующихся (НК) углей в вертикальных ретортах непрерывного действия и в печах Саймон-Карвс. Шихта из угля К с 28% летучих и угля СК с 37—38% летучих дает кокс удовлетворительного качества при добавках СК в кол-ве до 50% (режим коксования: период 14—14,5 час., скорость 1,9—2,0 *см/час*, т-ра по вертикалям 900—1230°). Тонкий помол углей НК допускает увеличение их кол-ва в шихте. Понижение скорости нагрева с 2,5 до 1,75 *см/час* улучшает прочность кокса из Дархемского угля. Удовлетворительный кокс получают из угля с 33% летучих при добавках СК в кол-ве 30—40% на режиме, весьма близком к вышеуказанному. При шихтовании газовых углей с 35% летучих возможна добавка углей СК до 40%. Н. К.

33422. Использование коксовой мелочи на газовых заводах с применением мельницы новой системы. Юнгеблут (Wirtschaftliche Verwertung von Koksgrus im Gaswerks-Betrieb und Erfahrungen mit einer neuen Grusmühle. Jungeblut Vinzenz), Gas- und Wasserfach., 1955, **96**, № 3, 78—83 (нем.)

Изучены в заводском масштабе вопросы использования коксовой мелочи (0—10 *мм*). Рекомендовано сортировать эту мелочь на два класса: 0—5 и 5—10 *мм*; последний направляется на газификацию в газогенераторы, а более мелкий класс после измельчения в мельнице до величины зерна $<$1 *мм* добавляется в коксовую шихту в кол-ве 2—5%. Для измельчения применена двухвалковая скоростная мельница новой системы, производительностью 10 *т/час* (при влажности коксовой мелочи до 15%); степень измельчения: 90% с величиной частиц $<$1 *мм*. Даны эскизы, описание и показатели работы такой мельницы, результаты опытов по введению класса 0—5 в состав коксовой шихты, а также рентабельность произ-ва. К. З.

33423. Получение фенолов из надсмольной воды коксовых установок в Рейнско-Вестфальской промышленной области. Вигманн (Fünfundzwanzig

Jahre Phenolgewinnung aus dem Gaswasser der Kokereien in rheinisch-westfälischen Industriegebiet. W i e g m a n n H e i n r i c h), Glückauf, 1954, **90,** 29/30, 780—786 (нем.)

Описывается развитие работ по обесфеноливанию сточных вод коксохимич. з-дов за 25 лет. На 18 действующих установках в год улавливается 7000 *т* фенолов; кроме того, получаются карбазолы и крезолы. Приведена схема установки для обесфеноливания. Г. С.

33424. **Развитие производства битумов для строительства. З а б ы с т ш а н** (Zagadnienie smoły w budownictwie. 1. Rozwój produkcji i zbytu smoły dla budownictwa. Z a b y s t r z a n P.), Przem. chem., 1955, **11,** № 5, 221—223 (польск.)

Статистические данные о росте произ-ва битумов в Польше, характеристика битумов, получаемых при переработке каменноугольной смолы и пеков. Использование битумов в произ-ве кровельного картона и для консервирования древесины. Л. П.

33425. **Коксохимический завод VÖEST. Б е й е р** (Die Kokerei der VÖEST. Bisherige und geplante weitere entwicklung. B e i e r), NeueTechnik und Wirtsch., 1955, **9,** № 7/8, 193—195 (нем.)

Описание и перспективы развития з-да. Б. Э.

33426. **Применение процесса полукоксования. З и н н** (Application of low-temperature carbonization. Z i n n R o b e r t E.), Chem. Engng Progr., 1954, **50,** № 1, 3—7 (англ.)

Краткий обзор и характеристика промышленных процессов полукоксования и областей его применения. Г. Ш.

33427. **Вопросы и методы газификации твердых топлив. В а г е н е р** (Verfahren und Probleme der Vergasung fester Brennstoffe. W a g e n e r D.), Erdöl und Kohle, 1954, **7,** № 6, 373—377 (нем.)

Обзор докладов, представленных на Международном съезде по газификации твердого топлива в Льеже (Бельгия) в мае 1954 г., посвященном теоретич. проблемам и практике газификации битуминозных топлив, а также углистых сланцев и различных отходов. Описаны различные типы газогенераторов и методы газификации при низком и высоком давлениях, в слое и во взвешенном состоянии. А. Г.

33428. **Газификация подземная и газификация в газогенераторах (по материалам двух конференций в США). Д е л а р о з ь е р** (Gazéification souterraine et gazéification intégrale. (A propos de deux Congrès Américains). D e l a r o z i è r e F.), J. Usines gaz, 1954, **78,** № 8, 297—302 (франц.)

33429. **Установка системы «G. I.» для безостаточной газификации каменных углей.**— (Complete gasification plant (G. I. System).—), Gas J., 1953, **276,** № 4724, 725—729 (англ.)

33430. **Повышение теплотворности буроугольного газа. И и л е к** (Zvyšování spalného tepla hnědouhelného plynu. J i l e k J a r o m i r), Paliva, 1953, **33,** № 11, 229—236 (чеш.)

Рассмотрен способ метанирования буроугольного газа с учетом теоретич. показателей процесса, а также технико-экономич. оценки произ-ва. Проанализирована возможность сочетания процесса метанирования газа с применением повышенного давления в газогенераторах. К. З.

33431. **Модернизация коксо-газовых заводов на севере Франции. М а л е р б** (La modernisation des installations de carbonisation des Houillères du Bassin du Nord et du Pas-de-Calais. M a l h e r b e M a r c e l), J. usines gaz., 1955, **79,** № 4, 126—129 (франц.)

33432. **Использование городского газа в промышленных предприятиях. Д и к к и н с о н, Д ж о н с о н** (Utilisation of town gas in industry. D i c k i n s o n F., J o h n s o n F. J.), Gas Times, 1955, **82,** № 840, 228, 230 (англ.)

33433. **Производство нефтяного газа. Т а н а к а** (油ガスの製造について．田中三郎)，燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel. Soc. Japan, 1953, **32,** № 317, 480—485 (япон.; рез. англ.)

Для удовлетворения возросшего потребления коммунального газа в Токио были построены новые коксовые печи и газогенераторы, однако, они оказались неэкономичными в связи с сезонными колебаниями в потреблении газа. Для решения этой проблемы разработан более простой процесс получения нефтяного высококалорийного газа; приводится описание новой установки. А. Ч.

33434. **Технические достижения в области битуминозных вяжущих материалов (смол и асфальтов). С к а л ь м о в с к и й** (Postęp techniczny i kierunki rozwojowe w dziedzinie lepiszcz bitumicznych (smół i asfaltów). S k a l m o w s k y W ł o d z i m i e r z), Drogownictwo, 1954, **9,** № 3, 64—67 (польск.)

Нормы на смолы и асфальты для дорожных покрытий, требования к жидким и высоковязким смолам, а также пути улучшения качества смол и асфальтов. И. Р.

33435. **Стандартизация битумных и смоляных смесей в строительстве дорог из макадама. Т е м м е** (Beitrag zur Normung von Teer-und Bitumenmakadamgemischen. T e m m e T h.), Bitum., Teere, Asph., Peche. und verw. Stoffe, 1953, **4,** № 4, 94—98 (нем.)

Описаны действующие британские стандарты на смолу и битум, применяемые в строительстве дорог из макадама с гранитом, известняком и доменным шлаком, которые регламентируют расход вяжущих материалов, их необходимую вязкость, пенетрацию и т-ры в процессе произ-ва. Все показатели даны в зависимости от числа слоев и особенностей материала покрытия. При холодном способе произ-ва работ предусматривается применение дешевых смесей, а при горячем — кроме того, использование нефтяного битума и тринидадского асфальта. И. Н.

33436. **Усовершенствование безводного холодного связующего для дорожного строительства. Р а ш и г** (Verbesserung der wasserfreien Kaltbindemittel für den Straßenbau. R a s c h i g K u r t), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1953, **4,** № 9, 241—242 (нем.)

Связующее «Bimacol» представляет собой смесь, состоящую наполовину из битума и смолы, с некоторыми добавками. Эта смесь позволяет использовать положительные качества смолы и битума, отличается высокими показателями сцепления (вяжущие свойства), благодаря введению в смесь указанных добавок, морозоустойчива, негорюча, может применяться в любое время года, в холодную и мокрую погоду. И. Н.

33437. **Сжигание газа с недостатком воздуха. К о п ы т о в В. Ф.,** Сталь, 1954, № 3, 271—274

Способ расчета состава продуктов неполного сгорания промышленных газов, основанный на использовании константы равновесия р-ции водяного газа, дает результаты, хорошо согласующиеся с фактич. данными. Расчет применим при конструировании генераторов защитных сред для печей безокислительного нагрева и при контроле состава продуктов горения в пламенных печах. М. Х.

33438. **Сравнительная оценка приборов для определения содержания окиси углерода в отходящих газах. Л о р е н ц** (Der Kohlenoxydgehalt der Abgase von Gasfeuerstätten. Vergleichende Untersuchungen verschiedener Meßgeräte zu seiner Bestimmung und verschiedener Grundlagen zu seiner Angabe. Lo-

renz Ingward), Gas- und Wasserfach, 1955, **96,** № 5, 136—141 (нем.)

Проведена сравнительная оценка приборов, применяемых для определения содержания CO в отходящих газах. Сравнивались приборы: с реагентом J_2O_5; «VRAS» (основанный на поглощении ИК-части спектра); газоанализатор Дрегера; прибор фирмы Вестгоф (частично автоматизированный прибор с реагентом J_2O_5). Для анализов брались CO-содержащие воздух и азот, с содержанием CO от 0,08 до 0,15 об.%. Показано, что при анализах таких бедных по конц-ии CO газов все испытанные приборы дают достаточно близкие результаты. Отмечены преимущества и недостатки приборов, в отношении быстроты анализа, удобства пользования и портативности. К. З.

33439. Определение величины ошибок, зависящих от приготовления образцов угля для лабораторных анализов. Томлинсон (Experiments to determine the errors occurring in the preparation of coal samples for laboratory analysis. Tomlinson R. C.), J. Inst. Fuel, 1954, **27,** № 165, 515—522 (англ.)

Описаны исследования, проведенные в 11 лабораториях с низкозольными и высокозольными углями, для определения величины ошибок, имеющих место при приготовлении лабор. образцов угля, а также факторов, влияющих на результаты анализа. Г. Ш.

33440. Изучение методов испытания компонентов каменноугольной смолы (I, II). Стандартизация термометра для разгонок. Симадзу, Хара)タール製品試驗方法に關する考察（上，下）．分留試驗用の度計について．島津豐治郎，原敬二)，コールタール，Кору Тару. J. Japan Tar Ind. Assoc., 1953, 5, № 6, 15—17, № 10, 2—5 (япон.)

Конфигурация ртутного шарика и всей хвостовой части термометра отражается на показаниях т-ры в зависимости от установки этой части термометра в перегонной колбе. В японских термометрах, имеющих выше ртутного шарика сигарообразный столбик (СС), не стандартизированы размеры последнего и его расстояние от шарика. Опытами перегонки смолы из колбы Вюрца показано, что на результаты разгонки существенно влияет положение СС относительно отводной трубки колбы. Непосредственно против нее следует располагать СС, а не ртутный шарик. Разница в общем объеме ртути в термометрах не оказывает влияния на их показания. Рассматривается влияние выступающего столбика ртути на показания термометра при разгонке искусств. смеси компонентов каменноугольной смолы. Для унификац. разгонок рекомендуется стандартизировать расстояние от ртутного шарика до нулевого деления шкалы термометра. Н. К.

33441. Определение загрязненности моторного генераторного газа. Соловьев С. Н. В сб.:Газовые двигатели и газогенераторные установки, М.—Л., Машгиз, 1955, 13—40

Приводятся результаты работы по выбору и отработке методики и аппаратуры для определения загрязненности генераторного моторного газа; испытывался метод НИИОГАЗ, в основу которого положен принцип фильтрации измеренного кол-ва газа. Определялись: загрязненность очищ. и неочищ. газов и состав парогазовой смеси, уходящей в вытяжную трубу. Для определения загрязненности очищ. газа лучшим оказался фильтр с набивкой из стеклянной ваты и прокаленного асбеста, а при работе с неочищ. газом необходим дополнительный фильтр с особой набивкой из стеклянной ваты. Наиболее приемлемым р-рителем для извлечения смолы из отработанного фильтра оказался ацетон. Содержание влаги в газе достаточно точно можно определять по предельному влагосодержанию при т-ре газа в газопроводе. При определении состава парогазовой смеси в вытяжной трубе целесообразно сначала производить конденсацию паров, а затем улавливание остатка смолы и влаги. При испытании аппаратуры для определения загрязненности газа в оптимальных условиях работы газомоторной установки коэфф. очистки газа колебался в пределах: для смолы 50—70%, для механич. примесей 97—99%. Б. Э.

33442. Диаграмма для определения удельного объема и удельного веса «эбанобитума» и «эбаномасла» при различных температурах.— (Diagramm zur Ermittlung des Volumens (I) und des Litergewichtes (II) von Ebano-Bitumen und Ebanol bei verschiedenen Temperaturen.—), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1954, 5, № 1, 9 (нем.)

33443 Д. Исследование окисления угля при низких температурах. Ханда (Untersuchungen über die Oxydation von Kohlen bei niedrigen Temperaturen. Chanda B. Ch. Diss. Techn. Hochechule, Aachen, 1954), Z. Vereines dtsch. Ingr., 1954, **96,** № 30, 1020 (нем.)

33444 П. Очистка углеродистого материала (Purifying carbonaceous material) [Aluminium Lab., Ltd.]. Австрал. пат. 156743, 10.06.54

Предлагается метод очистки углеродистого материала с высоким содержанием C, как кокс или антрацит, для уменьшения зольности путем удаления неорганич. примесей, таких, как соединения Fe, Si и Ti, заключается в обработке углеродистого материала Cl при т-ре ⩾1400° для превращения неорганич. примесей в летучие в-ва и отделении летучих от углеродистого материала. Г. Ш.

33445 П. Способ и аппаратура для обеззоливания углеродистых материалов (Framgangsmåte og apparat for rensing av kullstoffholdige materialer) [Aluminium Lab., Ltd]. Норв. пат. 82939, 4.01 54

Предложены способ и непрерывнодействующий аппарат для обеззоливания таких углеродистых материалов, как кокс или антрацит, газообразным Cl_2 при высоких т-рах. Процесс осуществляется в шахтных печах из огнеупорного материала, имеющих зону предварительного подогрева до 1000° (в отсутствие Cl_2) и зону хлорирования, осуществляемого при 1400°. Неорганич. примеси, главным образом Fe, удаляются в виде жидких хлоридов. В результате обработки зольность снижается с 9—10% до 2%. Расход Cl_2 составляет 0,4 *кг* на 1 *кг* обеззоленного продукта и превышает стехиометрич. расход на 33%; с увеличением диаметра печи расход Cl значительно снижается. С. Г.

33446 П. Способ производства порошковидного кокса из битуминозных топлив. Тотцек (Process for producing finely divided coke from bituminous fuels. Totzek Friedrich) [Koppers Co. Inc.]. Пат. США 2709152, 24.05.55

Для получения порошковидного кокса из битуминозных горючих материалов, твердых при нормальной т-ре, но размягчающихся при высокой т-ре (битуминозный уголь, пек, асфальт или нефтяные остатки), взвесь мелкодробленного битуминозного материала (БМ) в газе, содержащем свободный O_2 в кол-ве, не достаточном для р-ции со всем взвешенным БМ, вводят в реакционную камеру (РК), в которой поддерживается т-ра не ниже т-ры коксования этого топлива, но не выше 1500°; при этом выделяются летучие по крайней мере из той части топлива, которая подвергается коксованию. Часть тепла, необходимого для поддержания в РК указанной выше т-ры коксования, подводится в виде кольцевого потока сильно подогретого газа, который окружает взвесь, находящуюся в зоне коксования (ЗК) в разб. состоянии. В РК над ЗК располагается зона разделения, а ниже ЗК — зона сбора кокса; обе эти зоны являются неподвижными относительно ЗК. Оседающий из зоны разделения порошко-

видный кокс собирается в зоне сбора, откуда и выводится. И. Ш.

33447 П. **Способ получения связующих для дорожного строительства из продуктов конденсации буроугольных креозотовых масел.** **В а л ь т е р** (Verfahren zur Herstellung von Straßenbaubindemitteln aus Kondensationsprodukten von Braunkohlenteerkreosotölen. W a l t h e r H o r s t) [Generaldirektion Kraftverkehr und Straßenwesen]. Пат. ГДР 3306, 3.10.53

При конденсации креозотовых масел буроугольных дегтей (их фракций или их смесей с буроугольным дегтем или пеком) с альдегидами (предпочтительно с формальдегидом) кол-во альдегида берется недостаточным для стехиометрич. полного насыщения ими фенолов, причем конденсацию ведут с добавкой к реакционной смеси небольших кол-в ускорителей (минер. к-т или кислых солей) при нагревании $>70°$, с последующим обезвоживанием путем упарки или отгонки. Л. П.

33448 П. **Смеси бентонито-органических аминосоединений с асфальтами, смолами или пеками.** **К е й п е л л** (Compositions comprising bentonite-organic amine compounds in asphalts, tars, or pitches. C a p e l l R o b e r t G.) [Gulf Research and Development Co.]. Пат. США 2661301, 1.12.53

Патентуется смесь, представляющая собой дисперсию небольшого кол-ва соединения бентонита с органич. азотистым основанием, содержащим $\geqslant 10$ атомов C в алкильной группе, в асфальте, смоле или пеке, причем указанное соединение взято в таком кол-ве, чтобы повысить т-ру размягчения и улучшить пенетрационную характеристику смеси. Б. М.

33449 П. **Усовершенствование метода и аппаратуры для непрерывного получения технически чистых компонентов каменноугольной смолы** (Perfectionnements apportés aux procédés et dispositifs pour obtenir, d'une manière continue des constituants techniquement purs du goudron de houille) [Rütgerswerke A.-G.). Франц. пат. 1031014, 18.02.53 [Chimie et industrie, 1953, **70**, № 5, 899 (франц.)]

В процессе дистилляции смолы на колоннах во всем интервале от легкокипящих продуктов ($\sim 140°$) до высококипящих ($\sim 360°$) отбираются только фракции, имеющие пределы кипения $\leqslant 25°$. Смола испаряется по ступеням с уменьшением давления от ступени к ступени до достижения глубокого вакуума. Н. К.

33450 П. **Усовершенствование процессов и аппаратуры для очистки смол и смолистых продуктов** (Perfectionnements apportés aux procédés et dispositifs d'épuration du goudron et des produits doudronneux) [F. J. Collin A.-G.]. Франц. пат. 1038775, 1.10.53 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 1, 97 (франц.)]

Смола поступает снизу верхней части удлиненного и наклонного приемника, находящегося под давлением, и входит у начала его нижней части, в то время как вода выводится у верхнего края приемника, а твердые в-ва у его нижнего края. А. К.

33451 П. **Повышение силы сцепления битумов и дегтей.** **Д ю п а** (Process for improving the adhesive power of bitumens and tars. D u p a s R o b e r t) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 497242, 27.10.53

Для повышения силы сцепления битумов и дегтей предлагается добавление небольшого кол-ва комплексного соединения органич. амина с хлористым многовалентным металлом. В качестве органич. амина предлагаются в-ва, содержащие несколько ароматич. колец без симметричных алифатич. цепей, и конкретно хлоргидрат метиленового голубого, родамина или малахитового зеленого. А. Ч.

33452 П. **Способ получения не чувствительной к свету бензойной кислоты из фракций каменноугольного масла.** **В и л л е** (Verfahren zur Gewinnung von nicht lichtempfindlicher Benzoesäure aus Teerölfraktionen. W i l l e H a n s) [Ges. für Teerverwertung m. b. H.]. Пат. ФРГ 907890, 29.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 28, 6342 (нем.)]

Получение бензойной к-ты (I), не чувствительной к свету, осуществляется обычным образом путем омыления или экстракции, причем I или р-р соли I обрабатывают при нагревании альдегидом (лучше CH_2O), напр., в виде его водн. р-ра, в кол-ве до 2% из расчета на сырую I. Выделение очищ. I из реакционной смеси производят путем дистилляции. А. Е.

33453 П. **Окислительная башня для угля, предназначенного для низкотемпературной перегонки** (Tours d'oxydation pour du charbon destiné à la distillation à bass· température) [Société de Technique Industrielle]. Франц. пат. 1038122, 25.09.35 [Chimie et industrie, 1953, **70**, № 5, 899 (франц.)]

В нижней части цилиндрич. башни имеется заостренный выступ, в котором происходит окисление предварительно подогретого угля при равномерной медленной циркуляции последнего. А. С.

33454 П. **Газификация твердых топлив.** **К у о к** (Process for the gasification of solid carbonaceous materials. K w a u k M o o s o n) [Hydrocarbon Research, Inc.]. Пат. США 2665200, 5.01.54

Предлагаемый способ газификации твердого топлива, склонного к спеканию, заключается в том, что в зоне газификации находится не вступающий в р-цию контактный материал, частицы которого взвешены в газе, будучи в состоянии сравнительно малой подвижности. Непрерывно в нижнюю часть зоны вводится твердое топливо, частицы которого находятся в псевдоожиженном состоянии и характеризуются большой подвижностью. Также непрерывно в нижнюю часть зоны газификации вводится поток газа, не вступающего в р-цию с контактным материалом в данных условиях. Этот поток газа проходит вверх через контактную массу со скоростью, достаточной для того, чтобы унести частицы твердого топлива и поддержать частицы контактного материала в состоянии интенсивного перемешивания, но без уноса их. Твердое топливо, проходя через контактную массу, газифицируется почти нацело, а продукты газификации, содержащие остатки твердых частиц газифицируемого топлива, непрерывно отводятся из верхней части зоны. И. Н.

33455 П. **Термический крекинг углеводородов и газификация угля.** **К о л г а р д** (Process for pyrolytic cracking of hydrocarbons and gasification of coal. K o l l g a a r d R e y n e r) [Houdry Process Corp.]. Пат. США 2707148, 26.04.55

Процесс газификации угля осуществляется в комбинации с термич. некаталитич. крекингом углеводородов (в присутствии вышеупомянутого угля). Зона обработки (ЗО), частично заполненная лежащим на колосниковой решетке слоем угля, делится на 3 участка: верхний, в котором находится свежий уголь, средний, в котором находится уголь, раскаленный за счет тепла сгорания угля в присутствии газа, содержащего O_2; нижний, где собирается зола, полученная при сжигании угля. Из зоны распределения (ЗР), расположенной непосредственно над ЗО, на поверхность слоя угля поступает и равномерно распределяется по ней свежий уголь. Непрерывное питание ЗР углем осуществляется из зоны подачи (ЗП), расположенной над ЗР на значительном расстоянии от нее. Свежий уголь передвигается между ЗП и ЗР в виде опускающегося вниз высокого плотного столба, запирающего выход газов. Образующуюся в процессе золу удаляют из ЗО через колосниковую решетку. Удаление золы

и подачу свежего угля регулируют так, чтобы высота слоя угля в ЗО была постоянной. Через колосниковую решетку зола свободно падает на поверхность золы, уже частично заполнившей зону сбора (ЗС) золы, находящуюся непосредственно под ЗО. Золу выгружают со дна ЗС с такой скоростью, чтобы высота слоя золы в зоне была постоянной. Одновременно с указанной выше стадией процесса выполняются следующие последовательные операции. Через слой угля на колосниковой решетке в условиях, способствующих эффективному сгоранию угля, пропускают снизу вверх газ, содержащий O_2. Газообразные продукты р-ции собираются в верхней части ЗО над слоем угля. Затем через ЗС и ЗО снизу вверх пропускают пар для продувки газообразных продуктов горения и образования водяного газа при прохождении дутья через средний участок ЗО. Водяной газ отводят из газообразного пространства ЗО и пропускают через нее снизу вверх углеводороды для термич. крекинга их. Газообразные продукты крекинга выводят из газосборного пространства ЗО отдельно от водяного газа. Снова пропускают пар снизу вверх через ЗС и ЗО для удаления газообразных продуктов крекинга, а затем через слой угля на колосниковой решетке вновь пропускают снизу вверх газ, содержащий O_2, с целью разогрева угля до желаемой степени накала для следующего цикла процесса. И. Ш.

33456 П. Эмульсия каменноугольной смолы типа масло в воде и способ ее получения. Мак-Кой, Нилл (Oil-in-water coal tar emulsion and process of making it. McCoy Paul E., Neill Carl E.) [American Bitumuls and Asphalt Co.]. Пат. США 2670332, 23.02.54

Предлагается эмульсия типа масло в воде, обладающая высокой электролитич. стабильностью и стойкостью при хранении, сходная с усиленным синтетич. каучуком. Эмульсия содержит: 10—80 вес. ч. битуминозного материала, представляющего собой каменноугольную смолу или (и) каменноугольный пек; 1—10 вес. ч. лигнина как эмульгирующего агента; 0,1—1 вес. ч. загущающего агента; щелочь в кол-ве, достаточном для обеспечения pH в пределах 7,5—10,0; вода в кол-ве до баланса (100 ч.). А. Ч.

33457 П. Активированный катализатор конверсии окиси углерода. Доссат (Activating carbon monoxide conversion catalyst. Daussat Russell L.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2709159, 24.05.55

Активация катализатора, промотирующего р-цию водяного газа, осуществляется путем обработки неактивного катализатора, содержащего окись Fe в виде гранул, при т-ре 400—525° в течение 5—10 час. в атмосфере, состоящ. в основном из углеводородов. И. Ш.

33458 П. Получение газов, богатых углеводородами. Дент, Дейвис (Production of gases rich in hydrocarbons. Dent E. J., Davis J. E.). Англ. пат. 712744, 28.04.54 [Fuel Abstrs, 1954, **16**, № 6, 57 (англ.)]

Мелкозернистый уголь в псевдоожиженном состоянии гидрируется в токе газа, содержащего H_2, при т-ре 800° и выше и давлении ниже атмосферного; часть полученного богатого углеводородами газа реагирует с водяным паром с образованием H_2-содержащего газа, который используется для гидрирования. Г. Ш.

См. также: 33391

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

33459. Взрываемость жидких горючих веществ. Коларж (Výbušnost tekutých hořlavin. Kolář Stanislav), Bezpečn. a hyg. práce, 1955, 5, № 7, 201—204 (чеш.)

Проводились опыты по определению взрываемости паровоздушных смесей бензина, бензола, ацетона, сероуглерода, толуола, метанола и этилового эфира в специально сконструированной установке. Получены эксперим. данные зависимости между давлением взрыва и конц-иями паров испытуемого в-ва в смеси с воздухом. Сделаны выводы о степени опасности различных жидких горючих в-в при их хранении, а также эксплуатации. К. З.

33460. Групповой анализ асфальтов. Гешвинд (Analiza grupowa asfaltów. Geschwind Olga), Nafta, 1955, **11**, № 6, Bul. Inst. naftowego, 5—6 (польск.)

О результатах колич. анализов группового хим. состава нескольких сортов асфальтов польских нефтей по видоизмененному методу последовательной обработки бензолом, ацетоном и их смесями. К. З.

33461. Свойства нефтей месторождений Чарна и Фолюш. Киселёв (Własności rop Czarna i Folusz (Dokończenie). Kisielow Wlodzimierz), Nafta, 1955, **11**, № 6, 133—139 (польск.)

Сводные таблицы и диаграммы свойств; классификация изученных нефтей. Начало см. РЖХим, 1955, 56290. К. З.

33462. Качество надьлендьелского битума. Закар (A nagylengyeli bitumen és a minöségi elöirások. Zakar Pál), Magyar kémik. lapja, 1954, **9**, № 5, 150—154 (венг.)

Приведены данные по качеству битума (Б), полученного из надьлендьелской нефти с помощью атмосферной дистилляции, вакуум-дистилляции и продувки Б. Б полностью соответствует требованиям советского ГОСТ к нефтяным Б. От германских норм (DIN) на дорожностроительные Б отклонения найдены только у Б с высокой пенетрацией, а также с низкой точкой размягчения. Требованиям американского стандарта (ASTM), кроме растяжимости дорожностроительных Б с низкой пенетрацией, Б удовлетворяет. Т. Б.

33463. Надьлендьелский жидкий и растворенный битум. Шимон, Закар (A nagylengyeli folyékony és hígított bitumenek. Simon Miklós, Zakar Pál), Magyar kémik. lapja, 1955, **10**, № 7, 201—204 (венг.)

Проведены лабор. исследования образцов жидких и растворенных битумов надьлендьелского асфальтового месторождения. Отмечается развитие промышленной переработки этих битумов. К. З.

33464. Диаграмма вязкостно-температурной зависимости для битумов.— (Diagramm über die absolute Viskosität von Shellbitumen und Shellverschnittbitumen. Shelspra und Shelmac.—), Strassen- und Tiefbau, 1954, **8**, № 4, 172 (нем.)

График зависимости абс. вязкости от т-ры для битумов и разжиженных битумов из венесуэльской нефти. Таблица, показывающая при каких т-рах различные товарные сорта, главным образом мексиканских битумов, имеют одинаковую абс. вязкость. А. К.

33465. Феноло-скипидарный деэмульгатор. Квацишевская (Demulgator fenolowo-terpentynowy. Kwaciszewska Anna), Nafta, 1955, **11**, № 6, Bul. Inst. naftowego, 6 (польск.)

Рассматривается практич. возможность применения феноло-скипидарного деэмульгатора для разрушения водн. нефтяных эмульсий на нефтепромыслах Польши. Деэмульгатор получают сульфированием равных кол-в фенола и скипидара 92%-ной H_2SO_4; водн. р-р полученных сульфокислот нейтрализуют содой, выпаривают, высушивают и полученный деэмульгатор измельчают. Приведены данные лабор. и полузаводских

опытов по произ-ву деэмульгатора и его применения для разрушения нефтяных эмульсий. К. З.

33466. **Получение сырья с низким коксовым числом для каталитического крекинга** — (The Blaw-Knox decarbonizing process.—), Petrol. Refiner 1953, **32**, № 7, 106—107 (англ.)

Краткое описание технологич. процесса (фирма Blaw-Knox) коксования отбензиненной нефти с целью получения сырья для каталитич. крекинга с низким коксовым числом. Побочным продуктом является высококачественный кокс. Приведена технологич. схема процесса. А. Ч.

33467. **Псевдоожижение в переработке нефти. Веселый** (O fluidizácii v priemysle ropy. Veselý V.), Paliva, 1954, **34**, № 9, 244—250 (словац.)

Рассмотрено применение катализаторов и адсорбентов в псевдоожиженном состоянии в нефтеперерабатывающей пром-сти (крекинг, гидроформинг, коксование, разделение углеводородных газов и др.). Изложены принципы работы и регулирования аппаратуры непрерывного действия в процессе с псевдоожиженным слоем гранулированных твердых частиц. Приведены данные по качеству получаемых продуктов. Ю. П.

33468. **Процессы производства изобутана. Шервуд** (Processi di produzione dell'isobutano. Sherwood P. W.), Riv. ital. petrol., 1955, **23**, № 264, 51—55 (итал.)

Обзорная статья. К. З.

33469. **Экстрактивная кристаллизация с помощью мочевины. Трутер** (Extractive crystallisation with urea. Truter E. V.), Chem. and Process Engng, 1954, **35**, № 3, 75—80 (англ.)

Обзор. Библ. 10 назв. А. Ч.

33470. **Разделение углеводородов. I. Обработка низкокипящих углеводородов водным фенолом. Асахара, Кимура** (炭化素の分離に關する研究.第1報. 低沸點炭化水素の含水フェノール處理 . 淺原照三 , 木村誓) , 工業化學雜誌 , Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 9, 702—704 (япон.)

33471. **Уплотнительные массы из битума и асфальта.—** (Vergußmassen aus Bitumen und Asphalt.—), Dtsch. Elektrotechnik, 1954, **8**, № 3, 100—102 (нем.)

Литературный обзор по составу и качеству уплотнительных масс, работающих в температурных пределах 0—70°, при высоких т-рах (выше 70°), низкотемпературных масс, работоспособных до —40°, и уплотнительных масс, работающих в пределах от —40 до +100°. Приводится описание методов испытания уплотнительных масс. Б. Э.

33472. **Расширение сферы применения битумов. Лоренс** (How bitumen extends the scope. Lawrence A. E.), Manicip. Engng, 1953, **130**, № 3333, 1534—1537 (англ.)

При стабилизации минер. элементов полотна дороги лучшие результаты получены при добавке цемента в кол-ве 5% и битуминозной эмульсии «Ломикс» 5—7,5%; цемент способствует быстроте затвердевания покрытия, а эмульсия придает ему свойства пластичности. Приготовление смеси производится перемешиванием в мешалке минимально увлажненных минер. составляющих и битуминозной эмульсии; в образующуюся однородную смесь вводят цемент. Смеси должны иметь допустимый предел растекаемости и пластичности; первое определяется наименьшим содержанием в смеси воды, второе устанавливается по миним. влажности смеси, при которой не образуется трещин в нитке диам. 3 *мм*, скатываемой из данной массы. Для выявления оптимального содержания стабилизирующих в-в опытные образцы в форме цилиндров диам. 50 *мм* и высотой 100 *мм* испытываются на прочность при содержании влаги ≥ 8% путем раздавливания под прессом. При наличии битуминозной эмульсии, повышающей пластичность смеси, цилиндр при испытании деформируется, а при отсутствии ее ломается без предварительного прогиба. Для определения водостойкости цилиндр погружается в воду на одни сутки. И. Н.

33473. **Современные методы осушки газа. Кемпбелл** (Methods for gas dehydration for 1954. Campbell John M.), Petrol. Engr., 1954, **26**, № 10, C-11—C-14, C-16—C-17 (англ.)

Обзор. Приведены практич. данные для расчета нагрева газа и расхода ингибиторов, даны диаграммы по осушке газа триэтиленгликолем. Дано технико-экономич. сопоставление различных методов. Библ. 155 назв. В. К.

33474. **Вопросы извлечения углеводородов. 2. Кац, Шац, Вильямс** (Problems in hydrocarbon extraction. 2. Katz D. L., Schatz R. H., Williams B.), Oil and Gas J., 1953, **52**, № 26, 108—110, 111 (англ.)

Обзор работ по термич. свойствам (в том числе энтальпии и теплотам растворения), плотности, вязкости, поверхностному натяжению углеводородов и их смесей. Особое внимание уделено области низких т-р (до —160°), соответствующей низкотемпературным методам переработки углеводородных газов. Библ. 50 назв. Часть I см. РЖХим, 1954, 45467. Н. К.

33475. **Снижение расхода щелочи при выщелачивании автомобильного бензина. Вдовкин И.,** Новости нефт. техники. Нефтепереработка, 1954, № 2, 11—12

Путем снижения крепости р-ра щелочи, идущей на выщелачивание дистиллата автомобильного бензина, с 10—12 до 5%, а также снижения крепости отработанной щелочи с 2,5—3 до 0,5% удалось снизить расход щелочи вдвое: с 0,025 до 0,013%, при обеспечении кондиционности бензина по пробе на медную пластинку. Б. Э.

33476. **О температуре самовоспламенения сажи. Ермилов П. И., Поляков З. Н., Сыщиков Л. И.,** Хим. пром-сть, 1954, № 7, 51—52

Приведены результаты измерения т-р самовоспламенения сажи 8 типов в токе сухого и влажного воздуха, а также кислорода. И. Р.

33477. **О взаимозаменяемости газов. Кёртинг, Рейт** (Über die Austauschbarkeit von Gasen. Körting Johannes, Reith Helmut), Gas und Wasserfach, 1954, **95**, № 115, 473—478 (нем.)

Описаны современные методы (Дельбурга и Хольмквиста) определения взаимозаменяемости различных видов горючих газов по их физ.-хим. свойствам и параметрам пламени, а также рассмотрена распространимость этих методов на составы газов городских газовых з-дов Германии. Библ. 22 назв. Н. К.

33478. **О систематике горючих газов по графо-статистическому методу. Шустер** (Über die Systematik der Brenngase nach graphisch-statistischen Methoden. Schuster Fritz), Brennstoff-Chemie, 1955, **36**, № 13/14, 208—210 (нем.)

В развитие графо-статистич. метода, предложенного ранее (Van Krevelen D. W., Fuel, 1950, **29**, 269; Brennstoff-Chemie, 1952, **33**, 260) для классификации каменных углей, сделан опыт аналогичной систематизации природных и исусств. горючих газов; в составленной таблице эти газы сгруппированы по числу атомов C, H и O и по отношениям H : C и O : C, причем кроме таблицы построена диаграмма, связывающая отношение O : C, отложенное по оси абсцисс, с отношением H : C, отложенным по оси ординат. Рассмотрение таблицы и диаграммы показывает, что все виды горючих газов хорошо группируются по признакам состава, произ-ва или происхождения. Констатируется воз-

можность классификации горючих газов по этому методу и целесообразность ее практич. применения. К. З.

33479. **Техническое развитие и научные исследования в газовой промышленности Чехословакии после ее освобождения и национализации газовых заводов. Слива** (Problémy technického rozvoje a výzkumu v plynárenství po osvobozeni ČSR a znárodnêní plynáren. Sliva V.), Paliva, 1956, **35**, № 5, 139—143 (чеш.)

33480. **Осушка жидкого газа для предотвращения замерзания регуляторов. Файн** (Moisture removers prevent regulator freeze-ups. Fine A. H.), Butane-propane News, 1954, **16**, № 2, 43—44 (англ.)

Для предотвращения замерзания регуляторов рекомендуется устанавливать перед ними небольшие баллоны с адсорбентом для удаления влаги. В. К.

33481. **Отбензинивание природного газа. Дин** (Simplicity, flexibility, economical operation. Dean R. R.), Oil and Gas J., 1954, **53**, № 30, 77—79 (англ.)

Фирма Tennessee Production Co. ввела в эксплуатацию з-д отбензинивания природного газа, рассчитанный на переработку 28 тыс. *м*³ газа в сутки. Отбензинивание осуществляется путем масляной абсорбции при давл. 52 *ат* и при охлаждении до 10°. З-д оборудован установкой осушки отбензиненного масла (после десорбции) и деметанизатором богатого газом масла, все процессы максим. автоматизированы. Извлечение пропана составляет 40—50%. С. Г.

33482. **Синтез-газ из метилового спирта. Зёлнер, Фёлди** (Szintézisgáz elöállítása laboratóriumban metilalkoholból. Zöllner Gyula, Földi András), Magyar kémik, lapja, 1955, **10**, № 7, 210—212 (венг.)

Проводились лабор. опыты получения синтез-газа из метилового спирта на Zn-Cu-Ni-катализаторе при 300—400°. Состав синтез-газа 2,2 H_2 + CO. Производительность 0,2 *л* метилового спирта на 1 *л* катализатора в 1 час со степенью конверсии спирта 85%. Катализатор легко регенерируется в токе нагретого воздуха. Дано описание установки, дающей в среднем 140 *л* газа в час, метода приготовления катализатора, а также режима его регенерации. К. З.

33483. **Термодинамический расчет высокотемпературных процессов неполного горения углеводородов. Теснер П. А.,** Тр. Всес. нефтегазового н.-и. ин-та, 1954, № 5, 99—125

На основе предложенной методики термодинамич. расчета процессов неполного горения углеводородов рассмотрены в качестве примеров: печной процесс получения сажи при неполном сжигании CH_4 в воздухе, процесс получения C_2H_2 при неполном сжигании CH_4 в O_2 и процесс кислородной конверсии CH_4. Для этих процессов даны ур-ния, позволяющие найти состав продуктов р-ции как функцию т-ры для любых условий процесса, и числовые расчеты, иллюстрирующие применение предложенных ур-ний. М. П.

33484. **Определение степени одоризации газа. Аббот**т (Testing and records help determine adequate gas odorization rate. Abbott Amos H.), Amer. Gas J., 1953, **178**, № 1, 21, 29 (англ.)

Приведены материалы по определению степени одоризации городского газа и практич. указания для выполнения этого анализа. К. З.

33485. **Октановые числа югославских автомобильных бензинов. Крпан** (Oktanske vrijednosti automobilskih benzina u našoj zemlji. Krpan Dragutin), Nafta (Zagreb), 1955, **6**, № 2, 39—44 (хорв.; рез. англ.)

33486. **Современное горючее для реактивных двигателей. Оренго** (Sui moderni propellenti per motori a reazione. Orengo Franco), Chimica, 1955, **31**, № 2, 55—57 (итал.)

Рассмотрены общие требования, которым должны удовлетворять горючие для реактивных двигателей, а также характеристики некоторых горючих смесей (перекись водорода + метиловый спирт, жидкий кислород + этиловый спирт + вода и др.). К. З.

33487. **О каталитической активности двуокиси кремния в синтезе из окиси углерода и водорода. Башкиров А. Н., Локтев С. М.,** Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 5, 947—948

Синтетические кремнекислотные катализаторы с добавками поташа или буры активны в синтезе из CO и H_2 при 350—500° и давл. 20—100 *ат*. При исходном газе состава 1CO + 1H_2 и объемных скоростях 100—300 час$^{-1}$ суммарные выходы достигали 120—130 *г/м*³, а жидких продуктов 30—65 *г/м*³; степень превращения CO при 30 *ат* и 350—450° составляла 80—95%, а контракция 50—60%. Повышение т-ры р-ции снижает выход жидких продуктов и увеличивает газообразование. При 90%-ном превращении CO лишь 10% ее реагировало с образованием H_2O, остальное кол-во — с образованием CO_2. Жидкие и газообразные продукты синтеза характеризуются содержанием 50—60% непредельных углеводородов. Особенность кремнекислотных катализаторов — способность работать при средних давлениях. В ходе синтеза на катализаторе откладываются заметные кол-ва С. И. Б.

33488. **Сернистые соединения в бензине и их влияние на работу бензиновых двигателей. Димитров** (Серни съединения в бензина и влиянието им върху работата на бензиновите мотори. Димитров Д. П), Техника (София), 1955, **4**, № 4, 20—22 (болг.)

33489. **Производство светлых масел и нефтяных сульфонатов. Литтера** (Výroba bielych olejov a petrolsulfonátov. Littera Lad), Paliva, 1955, **35**, № 5, 150—152 (словац.)

Сообщается об организации произ-ва вазелиновых (медицинских и технич.) масел и растворимых в маслах и в воде нефтяных сульфонатов; приведены технологич. данные по их произ-ву и характеристики. К. З.

33490. **Влияние сернистых соединений различного строения на коррозийность минеральных масел. Крейн С. Э., Тарманян Г. С.,** Нефт. х-во, 1955, № 11, 71—76

Проведено исследование влияния 30 индивидуальных S-соединений на коррозионные свойства моторных масел. Тиофенолы, алифатич., циклоалифатич. и ароматич. сульфиды и дисульфиды наиболее эффективно снижают коррозийность масел (по Пинкевичу с 46 *г/м*² до 1,9—32). Меньший эффект дают гетероциклич. соединения, некоторые сульфиды со смешанными арил-, алкил- или циклоалкилрадикалами. Послойный анализ и микроисследование поверхности пластинок свинцовисто-медного сплава после испытания на коррозию показал, что тиофенолы, алкилсульфиды и некоторые меркаптаны активно предотвращают вымывание Pb. Меньшей активностью обладают гетероциклич. соединения и некоторые ароматич. сульфиды. Практически наиболее благоприятно действие S-соединений, образующих достаточно прочное покрытие на поверхности металла и не проникающих в глубину его. М. Р.

33491. **Влияние природных сернистых соединений на процесс окисления смазочных масел. Кичкин Г. И., Великовский А. С.** Нефт. х-во, 1954, № 12, 60—63

Для установления роли природных сернистых соединений (СС) как антиокислительных компонентов смазочного масла проведено удаление СС из концентратов ароматич. углеводородов (АУ) легким окислением СС перекисью водорода в среде лед. уксусной к-ты

и окисление АУ (до и после выделения из них СС) как таковых, а также в смеси с нафтенами. Показано, что стабильность масел обусловливается наличием АУ и что СС только дополняют антиокислительные свойства АУ, снижая выходы продуктов окислительного крекинга или продуктов окислительной полимеризации. Д. С.

33492. **Низкозастывающие смазочные масла.** Кагэхира, Хара (低凝固點潤滑油に關する研究. 景平一雄. 原一郎), 工業化學誌雜, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 6, 450—453 (япон.)

33493. **Смазка в условиях высоких давлений.** Масгрейв (Einige Gesichtspunkte der Hochdruck-Schmierung. Musgrave F. F.), Erdöl und Kohle, 1954, 7, № 5, 291—292 (нем.)

Общие сведения об условиях работы масел в гипоидных передачах, методах испытания гипоидных масел и об их составе. Б. Э.

33494. **Качество трансформаторных масел и их испытания.** Бешков (Качества и данни на трансформаторните масла. Бешков Николай Ст.), Електроенергия, 1955, 6, № 2, 3—9 (болг.)

Доклад о физ.-хим. свойствах, явлениях старения, загрязнении посторонними примесями, испытаниях трансформаторных масел, а также их заменителей. К. З.

33495. **Адсорбционный анализ в применении к изучению и контролю процесса селективной очистки смазочных масел.** Константинидес, Поликастро, Арих (Analisi per adsorbimento applicata allo studio ed al controllo degli impianti di raffinazione al solvente di oli lubrificanti. Costantinides G., Policastro T., Arich G.), Riv. combust., 1954, 8, № 4, 282—291 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Для анализа рафинатов и экстрактов, полученных при селективной очистке смазочных масел, применено хроматографирование на силикагеле при повышенной т-ре. 10 *г* рафината, разбавленного двумя объемами *н*-гептана, хроматографируют на колонке (2100×12 *мм*), заполненной 150 *г* силикагеля (100—200 меш), и элюируют последовательно 300 *мл* *н*-гептана и 200 *мл* смеси $C_6H_6 + C_2H_5OH$ (1 : 1) со скоростью 2 *мл/мин* при 70° и давл. 0,3—0,6 *атм*. Элюаты освобождают от р-рителя при 70° в течение 30 мин. под вакуумом и определяют n^{60} *D*. Результаты анализа выражают графически. Л. Я.

33496. **Оценка метода испытания трансформаторного масла путем окисления под высоким давлением.** Уорд (An appraisal of the high pressure oxidation method for testing transformer oil. Ward J. M.), J. Inst. Petrol., 1955, 41, № 373, 29—36 (англ.)

Описание метода испытания (видоизменение метода ASTM) окислительной стабильности трансформаторного масла в бомбе под высоким давлением. В бомбу из нержавеющей стали помещают цилиндрич. сосуд из термостойкого стекла с 50 *мл* испытуемого масла и наполняют при 25° чистым кислородом до давл. 12 *атм*; бомба нагревается на масляной бане до 140° в течение 24 час., причем давление повышается до 17 *атм*. По окончании испытания образовавшиеся в масле смолы осаждаются при прибавлении *н*-гептана, отфильтровываются через стеклянный фильтр и взвешиваются; кол-во смол выражается в процентах от навески масла. Кроме того, определяется кислотность фильтрата, хотя стандартной методикой это не предусмотрено. Видоизмененный метод особенно пригоден для периодич. контроля качества трансформаторных масел. Стандартная методика испытания не позволяет также выявить разницу в поведении ингибитированного и неингибитированного масел. Применение нафтенатов Cu и Fe в качестве катализаторов позволяет четко установить такую разницу. Кол-ва смол и значения кислотных чисел, получаемые при испытании обычных масел по стандартной методике, очень низки, а с помощью катализаторов получают более заметное изменение масла в процессе испытания, что дает повышение значений смоло- и кислотообразования. М. Х.

33497 К. **Нефть и ее происхождение.** Али-Заде (Небит ве онын гелип чыкышы. Али-Заде А. А., Ашгабат, 1954, 45 сах., 1 м.) (туркм.)

33498 П. **Метод и аппаратура для регенерации гранулированного контактного материала.** Дру, Толин (Method and apparatus for the regeneration of granular contact material. Drew Robert D., Tohline Max B.) [Socony-Vacuum Oil Co., Inc.]. Пат. США 2695266, 23.11.54

Предлагаемый способ регенерации гранулированного катализатора отличается тем, что перед поступлением движущегося отработанного катализатора в зону регенерации предусматривается разложение и испарение части углистых отложений на катализаторе. Далее катализатор с оставшимися на нем неразрушенными отложениями поступает в зону регенерации, где осуществляется обычный выжиг кокса O_2-содержащим газом. Приводится схема аппарата для регенерации катализатора. М. Л.

33499 П. **Очистка углеводородного сырья, полимеризуемого с фосфорной кислотой.** Хейл (Purification of phosphoric acid polymer feed stock. Hale Chauncey C.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2698351, 28.12.54

Из низкокипящих углеводородов, содержащих небольшие кол-ва воды, меркаптанов и азотистых в-в, удаляют воду и меркаптаны, после чего сырье контактируют с силикагелем для удаления азотистых соединений. Б. М.

33500 П. **Процесс очистки нефтепродуктов.** Кеннеди, Шнейдер (Process for refining oils. Kennedy Robert M., Schneider Abraham) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2639262, 19.05.53

Процесс очистки углеводородов от находящихся в смеси с ними неуглеводородных соединений отличается тем, что в качестве единственного средства для очистки применяются фтористый бор и третичный алкилмонофторид. Эти реагенты, каждый в отдельности, вводят в смесь углеводородов с неуглеводородными соединениями, при этом последние выпадают в виде шлама, который затем отделяется. В. Ч.

33501 П. **Получение (для смазочных материалов) цинковых солей высокомолекулярных алкилированных ароматических оксисоединений.** Хатчесон, Ноулс (Manufacture of zinc salts of high molecular weight alkylated hydroxy aromatic compounds. Hutcheson John W., Knowles Edwin C.) [The Texas Co.]. Пат. США 2646402, 21.07.53

Предложен способ получения Zn-соли алкилзамещ. ароматич. оксисоединения (I), состоящего из С, Н и О и имеющего в ядре алкильные радикалы с 15—30 атомами С, отличающийся тем, что для получения соли с растворимостью $\geqslant$1% в остаточных минер. смазочных маслах, применяемых в авиационных моторах, 1 моль I в отсутствие воды смешивают с избытком щел. алкоголята (алифатич. алкоголь содержит 4—6 атомов С и имеет т. кип.$>$100°) и немногим более 0,5 моля растворимой Zn-соли, анион которой дает со щел. металлами соль, не растворимую в безводн. спирте, образующем указанный алкоголят. Смесь нагревают более 20 час. при т-ре кипения C_4—C_6-спиртов, после чего отфильтровывают выпавшую щел. соль, а р-р Zn-соли I в безводн. спирте смешивают с безводн. минер. маслом и пропускают полученную смесь через отпарную

колонну для удаления спирта и получения безводн. концентрата Zn-соли I в минер. смазочном масле. Я. К.

33502 П. Этилен-изопропаноловый теломер в качестве добавки для повышения качества парафина. Эрчак (Ethylene-isopropanol telomer additive for upgrading paraffin waxes. Erchak Michael, Jr.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Пат. США 2712534, 5.07.55

Патентуется полимерный парафиноподобный продукт р-ции этилена с изопропанолом, состоящий в основном из смеси гомологов с ф-лой $CH_3(C_2H_4)_nC(CH_3)A_2$, где n — число от 30 до 150, A_2—(OH), $(CH)_3$ или (CH_2). Этот продукт имеет средний мол. в. 1500—3000 (определен вискозиметрически в разб. р-ре), т. заст. 95—110°, пенетрацию (5 сек., 200 *г*, 22°) от 0,1 до 0,5 *мм*. Продукт р-ции можно смешивать с парафином. М. Р.

33503 П. Получение окиси углерода и водорода. Коглан (Process for the production of carbon monoxide and hydrogen. Coghlan Charles A.) [The Texas Co.]. Пат. США 2684896, 27.07.54

Процесс получения синтез-газа, состоящего из H_2 и CO, заключается в: неполном сжигании жидких углеводородов в реакционной зоне (трубчатой печи) при 980—1650° с O_2, подаваемым в таком кол-ве, чтобы свыше 2 вес.% углерода сырья выделялось в свободном состоянии; выделении в циклонном аппарате свободного С из вырабатываемого газа; сжигании выделенного С с воздухом в зоне горения, окружающей реакционную зону, для нагрева последней. Приведена аппаратурная схема. В. К.

33504 П. Производство асфальта. Краус, Янг (Production of asphalt. Kraus Charles A., Young David W.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2663672, 22.12.53

Предлагается метод улучшения качества асфальтового материала, заключающийся в обработке его галоидными производными SiH_4 при 95—315° в течение более получаса. А. Ч.

33505 П. Улучшенные составы асфальтов и метод их получения. Гагл (Improved asphalt compositions and method of producing same. Gagle Duane W.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2691621, 12.10.54

Предложен метод улучшения качества низкосортного асфальта, заключающийся в: дистилляции крекинг-остатка до пека с точкой размягчения по методу «кольца и шара» ~170; отделении от полученного пека смолы с растяжимостью при 25° >100 *см*, т. размягч. 32—77° и уд. в. 1,00—1,50; добавлении смолы в асфальт, имеющий растяжимость при 25° ≥3,7 и пенетрацию при 25°, 100 *г*, 5 сек. не ниже 33, в кол-ве, достаточном для улучшения его качества, но ≥0,25 вес.%. Н. К.

33506 П. Применение асфальтовых смесей. Майерс (Asphaltic-composition application. Myers David N.) [Byerlyte Corp.]. Пат. США 2636834, 28.04.53

Однородная смесь из жидкого асфальта (пенетрация 20—120) и частиц инертных минер. материалов, уд. вес которых выше уд. веса жидкого асфальта, предназначена для применения в качестве защитного слоя на металлич. или других аналогичных поверхностях. Полученная смесь наносится на поверхность защищаемого материала путем разбрызгивания ее, при сохранении однородности смеси в процессе нанесения. И. Н.

33507 П. Самозатухающий асфальтовый состав. Бирли (Self-extinguishing asphalt composition. Bierly Lester A.) [Presque Isle Laboratories and Manufacturing, Inc.]. Пат. США 2667425, 26.01.54

Самозатухающий асфальтовый состав представляет собой смесь битума, хлорированного парафина в кол-ве 5—40% и окиси Sb в кол-ве 5—40%. Общее кол-во хлорированного парафина и окиси сурьмы должно лежать в пределах 25—100% от веса битума, причем парафин хлорируется не менее, чем на 50%; до баланса добавляется неорганич. заполнитель. А. К.

33508 П. Дорожная битумная смесь. Ромберг, Тракслер (Asphalt cutbacks. Romberg Joseph W., Traxler Ralph N.) [The Texas Co.]. Пат. США 2661300, 1.12.53

Смесь изготовляется из битума и лигроина, смешиваемых в пропорции, позволяющей получать продукт, пригодный для дорожного строительства. В эту смесь вводится добавка жидкого диалкилированного кремнийорганич. полимера в кол-ве 10—100 об. ч. на 1 млн. ч. смеси. Добавка предотвращает испарение лигроина и повышает прочность смеси. И. Н.

33509 П. Термически стабильный битуминозный вяжущий состав. Джеллинг (Thermally stable bituminous bonding compositions. Jelling Murray). Пат. США 2663648, 22.12.53

Предлагается битуминозный состав, содержащий термически стабильный вяжущий агент. Последний представляет собой N-диалкиламиноалкиламид, отвечающий общей ф-ле: RCO — NR′ — A — NR″$_2$, или соль его карбоновой к-ты, имеющая общую ф-лу: RCO — NR′ — A — NR″$_2$HO — OCR, где RCO — ацильная группа из карбоновой к-ты (жирные к-ты C_{12}— C_{20} и смоляные к-ты); A — алкилен, содержащий 2—6 атомов С; R′ — радикал, являющийся водородом или алкилом, содержащим 1—4 атома С; R″ — алкил C_1— C_4. А. Ч.

33510 П. Производство сажи. Лавинг (Manufacture of carbon black. Loving Wm. L.) [Cabot G. L., Inc.]. Англ. пат. 703360, 3.02.54 [Paint Manufact., 1954, **24**, № 8, 286 (англ.)]

Поток воздуха в форме параллельных плоских струй вводится в удлиненную камеру сгорания, куда также инжектируется углеводородный газ через несколько мелких форсунок; газ и воздух движутся в камере в одном направлении, образуя местные турбулентные потоки. В. К.

33511 П. Процесс производства сажи (Process and apparatus for the manufacture of carbon black) [Columbian Carbon Co.]. Англ. пат. 716849, 13.10.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 12, 585 (англ.)]

Для произ-ва газовой сажи с тонкодисперсными частицами применяются тяжелые жидкие углеводороды. Способ заключается во впрыскивании углеводорода в камеру, где отдельно поступающий поток горячих газов (продуктов сгорания) сильно, в виде удара, воздействует на него, но при этом не уменьшает заметным образом кинетич. энергии движения вдоль камеры. Б. Ш.

33512 П. Аппаратура для производства сажи (Apparat zur Herstellung von Gasruss) [Internationale Gas-Russ A.-G.]. Швейц. пат. 287564, 1.04.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 9, 5471 (нем.)]

Сажа получается при неполном сгорании углеводородных газовых смесей в сообщающихся реакционных камерах, снабженных общим горелочным устройством. Реакционные камеры термостатированы; отношение их поверхности к объему не должно быть менее 1,5 : 1. М. П.

33513 П. Производство ацетилена. Гарбо (Process for producing acetylene. Garbo Paul W.) [Hydrocarbon Research, Inc.]. Пат. США 2692901, 26.10.54

При произ-ве C_2H_2 неполным сжиганием углеводорода с O_2 при т-ре выше 1370° предлагается реакционный газ, содержащий C_2H_2, подвергать закалке контактированием с частицами окислов Fe, степень окис-

ления которых выше, чем в закиси Fe; преобладающий размер этих частиц 100—200 меш, т-ра ⩽315°, расход их 3,2—32,0 *кг* на 1 *м*³ реакционного газа. В результате закалки т-ра реакционного газа снижается до 425°; окислы железа при этом частично восстанавливаются, но не более чем до закиси железа. В. К.

33514 П. Производство газа. Вильямс (Production of gas. Williams Norman Henry) [Humphreys and Glasgow Ltd]. Пат. США 2673794, 30.03.54

Целевой продукт процесса — горючий газ (ГГ) получают путем пропускания через катализатор смеси углеводородов и предварительно нагретого окислительного газа (ОГ), представляющего собой пар, CO_2 или их смесь. Тепло ГГ используется для нагрева воздуха, пропускаемого противотоком через катализатор. За счет этого воздуха затем сгорает часть С-содержащих компонентов газа, а тепло продуктов горения используется для предварительного подогрева ОГ. Далее весь цикл повторяется. Кол-во воздуха подбирается так, чтобы суммарное теплосодержание ОГ и воздуха равнялось теплосодержанию продуктов сгорания. В. Р.

33515 П. Производство газовой смеси водорода с окисью углерода. Льюис, Гиллиленд (Production of industrial gas mixture of hydrogen and carbon monoxide. Lewis Warren K., Gilliland Edwin R.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2671719, 9.03.54

При произ-ве смеси CO и H_2 под давлением тонкоизмельченный твердый материал, содержащий окисел металла, вводится в поток углеводородов, причем в результате каталитич. действия названного окисла в пределах 870—1090° происходит конверсия углеводородов в устойчивую смесь CO_2 и водяного пара, которая далее с добавочным кол-вом углеводородов при каталитич. действии того же окисла и имеющихся в системе давлении и т-ре 815—1040° образует смесь CO и H_2. Дана схема установки. А. Г.

33516 П. Способ и устройство для получения восстановительного печного газа. Гелиус (Verfahren und Einrichtung zum Erzeugen eines Ofenschutzgases mit hohem Gehalt an aufkohlenden Bestandteilen. Gelius Heinrich) [Siemens-Schuckertwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 901655, 14.01.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 29, 6583 (нем.)]

Продукты полного или частичного сгорания газообразного или жидкого топлива с воздухом непосредственно после камеры горения разделяются на два регулируемых потока, один из которых пропускается через слой раскаленного древесного угля. После охлаждения, очистки и осушки оба потока смешиваются и полученный газ поступает к местам потребления. В. К.

33517 П. Невоспламеняющаяся гидравлическая жидкость. Уотсон, Моррис (Non-flammable hydraulic fluid. Whatson Forrest J., Morris Rupert C.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 505026, 10.08.54

Предложена невоспламеняющаяся гидравлич. жидкость на основе органич. соединения (100 вес. ч.) с т. кип. от —20 до 200°, содержащего только C и Cl, с добавкой присадки, улучшающей индекс вязкости (2—15 вес. ч.). Присадка состоит из полимеров ненасыщ. углеводородов C_4 — C_9 и полимеризованных сложных эфиров, полученных из спиртов C_4 — C_{16} и к-ты из ряда акриловых к-т. В кол-ве 0,5—5 вес. ч. может добавляться ингибитор коррозии, представляющий собой галоидированные эпоксиды, ненасыщ. эпоксиды, глицидилциклоалифатич. эфиры, глицидилароматич. эфиры, фенолальдегидные смолы или металлич. соли алкилированных ароматич. к-т. Примерные составы гидравлич. жидкостей (вес. ч.): 1) гексахлорбутадиен 100, полимер сложного эфира метакриловой к-ты 2—15, глицидилциклогексиловый эфир 0,5—5, трикрезилфосфат 3—15; 2) гексахлорбутадиен 100, полимер сложного эфира метакриловой к-ты 2—15, минер. масло 10—40, присадка для сверхвысоких давлений (осерненное животное или растительное масло, триалкил- или триарилфосфат) 3—15, описанный выше ингибитор коррозии 0,5—5. В. Щ.

33518 П. Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода и катализатор для этого процесса (Synthesis of hydrocarbons from carbon monoxide and hydrogen, and catalyst therefor) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 711459, 30.06.54 [Paint, Oil and Colour J., 1954, **126**, № 2915, 463 (англ.)]

Получение ненасыщ. углеводородов из CO и H_2 в присутствии N_2 (напр., из смеси, полученной при горении угля в токе воздуха) или без него проводят при 230—345° и давл. 3,5—7 *ат* над Fe-Co-катализатором с Th в качестве промотора, на силикагеле. Содержание Fe + Co составляет 10—35 вес. % (Co : Fe = 0,16—10 : 1); содержание Th 1—5 вес. %. Ю. Г.

33519 П. Смесь, добавляемая к топливам для двухтактных моторов с целью эффективного улучшения их работы (Mélange destiné à être ajouté aux carburants pour moteurs à deux temps, en vue de supprimer d'une manière efficace la calamine dans ces moteurs) [Anglo-Iranian Oil Co., Ltd]. Швейц. пат. 294701, 1.02.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 35, 8024 (нем.)]

Предлагаются топлива для двухтактных моторов, состоящие из бензина и 8% минер. масла с 0,1—1% окислителя, препятствующего нагарообразованию, напр., метил- или этилнитрата, пикриновой к-ты или перекиси бензоила. В. Щ.

33520 П. Флотационный метод отделения парафина от масла (Procédé de séparation de la paraffine de l'huile par flottation) [N. V., de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Франц. пат. 1063953, 10.05.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 3, 455 (франц.)]

Вначале с помощью флотации приготавливают концентрат парафина в масле. Затем масло удаляют из флотационного концентрата путем его обработки соответствующим р-рителем; одновременно осуществляется выделение твердого парафина. М. Л.

33521 П. Способ получения сульфированных продуктов конденсации из минеральных масел. Шидевиц (Verfahren zur Herstellung von solfonierten Kondensationsprodukten aus Mineralölen. Schiedewitz Herbert). Пат. ГДР 4428, 26.06.53

Для получения сульфированных продуктов конденсации минер. масла, содержащие ненасыщ. алифатич. углеводороды, обрабатывают вместе с дифенилоксидом сульфирующим реагентом при 40—100°. Для конденсации, имеющей место в процессе сульфирования, могут быть использованы также высоко- или низкомолекулярные спирты, фенолы или аралкилгалоиды с добавкой конденсирующих не сульфирующихся реагентов. Можно предварительно подвергать сульфированию один или два компонента, а затем после добавления остальных компонентов доводить сульфирование до конца. Процесс ведут при т-рах $<40°$; в качестве конденсирующего реагента применяют уксусный ангидрид. А. И.

33522 П. Смазочный материал, содержащий сложные гидроабиетиловые эфиры. Бирд, Уайт (Lubricant containing hydroabietyl esters. Beard Leslie C., Jr, White Ralph V.) [Socony-Vacuum Oil Co., Inc.]. Канад. пат. 505032, 10.08.54

Предлагается смазочный материал, содержащий (в вес. %): 0—99 (0—62) минер. масла с η_{38} 74—108 *сст*; 0—99 (30—99) умеренно осерненного минер. масла (0,9% активной S); 0—15 (0—7) хлорированного продукта (~42% Cl); 0,1—10(0,25—2) сложного эфира

яблочной к-ты, в котором 50—100 мол.% радикалов эфирной группы представлены остатком гидроабиетилового спирта, а остальные остатком одноатомного алифатич. спирта C_8— C_{20}. Предлагаются также композиции (в вес. %): 1) минер. масло с η_{38} 7,4—108 *сст* в кол-ве 95—99; осерненное и хлорированное жирное масло 0,5—4,0; ингибитор смолообразования 0,1—0,5 и описанный выше сложный эфир яблочной к-ты 0,25—0,5; и 2) состав на основе минер. масла, содержащий 0,1—10 продукта, полученного обменом спиртовых групп при нагревании смеси неполных сложных эфиров яблочной к-ты с гидроабиетиловым и алифатич. одноатомным спиртом C_8— C_{20}. В. Щ.

33523 П. Композиция из минерального масла со стабилизированной низкой температурой застывания. Рейфф (Mineral oil compositions having stabilized low pour point. Reiff Orland M.) [Socony-Vacuum Oil Co., Inc.]. Пат. США 2677659, 4.05.54

Смазочная композиция со стабилизированной низкой т-рой застывания состоит из парафинистого минер. смазочного масла и небольшого кол-ва, достаточного для понижения т-ры застывания масла, металлич. соли органич. к-ты, имеющей ароматич. кольцо с высокомолекулярным алкилом в качестве заместителя. К смеси прибавлено также небольшое кол-во органич. к-ты, достаточное для стабилизации низкой т-ры застывания. Е. П.

33524 П. Композиции минеральных масел, содержащие сернистые антиокислители. Верберг, Стаус (Mineral oil compositions containing sulphur-containing anti-oxidants. Verberg G., Stous J. D. W.). Англ. пат. 706644, 31.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 8, ii184—ii185 (англ.)]

В качестве ингибиторов коррозии для минер. масел применяются дезодорированные S-соединения в кол-ве 0,01—1% (считая на S), полученные взаимодействием моно-, поли- или циклоолефинов с S-содержащим кислым маслом (масло из отходов при очистке крекинг-бензина 18%-ным NaOH). Напр., нагревают при 180° в течение 17 час. 485 ч. кислого масла с т. кип. 75—105°/10 *мм* и содержанием S 9,99%, полученного щел. экстракцией крекинг-бензина, и 204 ч. полученных крекингом алкенов с 14—18 атомами С (бромное число 59), отгоняют неизменившиеся в-ва при 12 *мм* рт. ст. (конверсия 81%), собирают фракцию с т. кип. 140—265°/0,3 *мм* в кол-ве 177 ч., дезодорируют ее 3-кратной обработкой по 20 объемов 1 н. спирт. р-ра NaOH, затем 20 объемами 96%-ного спирта и разгоняют, получая 166 ч. продукта, содержащего 9,2% S. Добавка его в кол-ве 0,1% (считая на S) уменьшает осадкообразование в смазочном масле при окислении 20 *л/час* O_2 и 1 *см²/г* Cu при 170° с 0,63% (через 1,2 часа) до 0,1% (через 4,7 часа) и снижает кислотное число с 3,4 до 0,1. Т. Д.

33525 П. Силиконовые консистентные смазки. Хейн, Зисман (Silicone greases. Hain George M., Zisman William A.). Пат. США 2693449, 2.11.54

Предлагаемые смазки состоят в большей части из органо-силиконовой полимерной жидкости, небольшого кол-ва Li-мыла, достаточного для загущения жидкости до консистенции смазки, и небольшого кол-ва фентиазина для повышения устойчивости против окисления. М. Р.

33526 П. Синтез алифатических фтористых соединений из фтористого водорода и углерода. Фарлоу, Джойс (Synthesis of aliphatic fluorine compounds from hydrogen fluoride and carbon. Farlow Mark W., Joyce Robert M., Jr) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2709183, 24.05.55

Предложен процесс получения F-содержащих органич. соединений путем взаимодействия углеродистого в-ва с HF в качестве единственного неорганич. реагента при т-ре ⩾2500°. Дано схематич. изображение установки. М. Р.

33527 П. Изготовление прессованного твердого смазочного материала из сернистого молибдена. Уиллис, Гопкинс (Process for producing a molded solid molybdenum disulfide lubricant member. Willis Hilary B., Hopkins Herbert S.) [Westinghouse Electric Corp.]. Пат. США 2686155, 10.08.54

Процесс изготовления прессованного твердого смазочного материала состоит из нескольких стадий. Смешивают 79,9—97,5 вес. ч. тонкоизмельченного MoS_2, 0,5—20 вес. ч. прессованного, способного затвердевать при нагревании, смолистого порошка из карбамид-, меламин- или фенолальдегидных, а также полиэфирных смол, смешанных с соединением типа параформальдегида или гексаметилентетрамина, содержащим метиленовые группы и 0,1—2,0 вес. ч. щел. стабилизатора, представляющего собой окисел щел.-зем. металла, гидроокись, карбонат или этилат щел.-зем. металла. При нагревании под давлением смолистый порошок затвердевает. Стабилизатор предупреждает возникновение кислотности в твердом смазочном материале. Г. М.

33528 П. Консистентная смазка (Lubricating grease) [Shell Refining and Marketing Co. Ltd]. Австрал. пат. 162916, 2.06.55

Предложен процесс изготовления консистентной смазки, состоящий в нагревании смеси смазочного масла, мыла щел. или щел.-зем. металла и неорганич. нитрита до т-ры, выше той, при которой смесь принимает структуру смазки, и в последующем охлаждении смеси до образования продукта со структурой консистентной смазки. М. Р.

33529 П. Консистентные смазки на основе сложных эфиров (Ester base lubricating greases) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 702199, 13.01.54 [Fuel Abstrs, 1954, 15, № 6, 55 (англ.)]

Предложена смазочная композиция, состоящая из смеси сложного эфира и легкого смазочного масла, загущенная мылом щел. металла. Е. П.

33530 П. Антикоррозийная эмульгируемая консистентная смазка (Stainless emulsible grease) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 700699, 9.12.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 4, 337 (англ.)]

Предлагается консистентная смазка следующего состава: 25—75 (50—60) вес.% минер. смазочного масла с вязкостью при 37,8° 14,2—104 *сст*, содержащего 10—15 вес.% щел. солей нефтяных сульфокислот; 0,5—2 (0,5—0,6) вес. % таллового масла; 0,5—2 (0,5—0,6) вес.% многоатомного спирта; 0,05—0,2 (0,09—0,1) вес.% жирных к-т; 0,3—4 (0,4—0,5) вес. % ингибитора коррозии — растворимого в масле органич. амина, напр. N-фенил-α-нафтиламина, дициклогексиламина или *изо*-октил-(фенил)-метиламина, остальное кол-во до 100% составляет тальк или слюда. Е. П.

33531 П. Смазочно-охлаждающие средства, применяемые при обработке металлов, особенно легких металлов и их сплавов. Вейттенхиллер, Шут (Kühl- und Schleifmittel tür Metalle, insbesondere Leichtmetalle und ihre Legierungen. Weittenhiller Hellmuth, Schuth Ewald) [Dortmunder Paraffinwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 878431, 1.06.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 29, 6634 (нем.)]

В качестве охлаждающих жидкостей при обработке металлов, особенно легких металлов и их сплавов, предлагается применять синтетич. масла с высоким содержанием парафинов (>75%) и т. кип. 230—320° в

чистом виде или в смеси с другими маслами и жирами, либо в виде эмульсии. Особенно рекомендуется применение масел, получаемых при синтезе из CO и H_2 в условиях средних давлений. В. Щ.

См. также: 33346, 33376

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

33532. **Нефтехимический синтез на заводе компании Dow Chemical Co. в Техасе. Рисен** (Dow adopts petroleum techniques in Texas. Resen F. Lawrence), Oil and Gas J., 1954, **53**, № 3, 165—169 (англ.)

Организовано произ-во различных продуктов, получаемых на базе этилена (I), пропилена (II) и метана (III). Сжиженные нефтяные газы крекируют, полученные продукты разделяют на I, II и III, выделяя также побочные продукты: бутадиен и бензол. Из I получают в основном окись I, этиленгликоль, хлористые этилен, винил и винилиден, три- и перхлорэтилены. Переработкой II получают окись II, триэтилен-, трипропилен- и хлорэтиленгликоли, а также различные эфиры. Путем хлорирования III получают все его хлорпроизводные. Поставлено также получение стирола методом каталитич. дегидрирования этилбензола, получаемого алкилированием C_6H_6 в присутствии $AlCl_3$, и произ-во других продуктов. Приведены схемы технологич. процесса и установок. Е. П.

33533. **Химические продукты из горючих. Тонгберг** (Chemicals from fuels! Tongberg C. O.), Mines Mag., 1955, **45**, № 7, 25—28, 59 (англ.)

Очерк развития, современного состояния и перспектив пром-сти нефтехим. синтеза. В. Щ.

33534. **Дегидратация одноатомных спиртов на местной серо-зеленой глине. Булатова Н. В.**, Сб. студ. науч. работ Одесск. ун-та, 1954, **3**, 231—232

Исследованы каталитич. свойства серо-зеленой глины, найденной в районе г. Одессы, применительно к р-ции дегидратации (Д). Установлено, что максимум Д для различных спиртов достигается при различных т-рах, самая высокая т-ра требуется для достижения максимума Д C_2H_5OH. Изучена Д *н*-C_3H_7OH и *изо*-C_3H_7OH на глине, активированной кислотной или термич. обработкой. Оптимальные условия Д для *изо*-C_3H_7OH мягче, чем для *н*-H_3H_7OH. Изучено влияние кислотной обработки на каталитич. активность глины. Исследована Д C_2H_5OH на двух, различно приготовленных катализаторах: на глине, прокаленной 2 часа при 400—450°, и на глине, подвергнутой кислотно-термич. обработке (растертую в порошок глину кипятят 6 час. с 30%-ной H_2SO_4; на 100 ч. глины берут 30 ч. 100%-ной H_2SO_4 уд. в. 1,84). Кислотная обработка увеличивает дегидратирующую активность глины в определенном интервале т-р (для C_2H_5OH в интервале 350—550°). И. Г.

33535. **К вопросу об образовании воды при синтезе метанола из окиси углерода и водорода. Гусев В. Н., Чистозвонов Д. Б.**, Докл. АН СССР, 1954, **98**, № 4, 629—631

Исследована кинетика процесса образования воды при синтезе CH_3OH из CO и H_2. Показано, что в начальной стадии синтеза р-ция образования воды протекает быстрее, чем р-ция образования CH_3OH. Скорость р-ции образования воды при синтезе CH_3OH меняется по экспоненциальному закону. Устойчивый состав метанола — сырца на катализаторе состава 0,75 ZnO·0,09 CrO_3·0,35 Fe получен через 130 час. непрерывной работы. Добавление к катализатору пирофорного Fe, обладающего гидрирующим действием, усиливает р-цию образования воды. И. Г.

33536. **Многоатомные спирты в промышленности. Экономическое значение, свойства, получение, применение. Сорбит.** — (Importance économique — propriétés — préparation applications. Le Sorbitol.—), Rev. prod. chim., 1953, **56**, № 13—14, 241—247 (франц.)

Свойства сорбита, методы получения и применение в текстильной, бумажной, косметич., лакокрасочной, взрывчатых в-в и других отраслях пром-сти. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1953, 5786 Е. С.

33537. **Получение окиси этилена способом прямого окисления этилена. Покровский В. А.**, Хим. пром-сть, 1955, № 4, 51—55

Обзор иностранной литературы за 1949—1954 гг. Г. М.

33538. **Кетоны из нефти. Хатч** (Ketones from petroleum. Hatch Lewis F.), Petrol. Refiner, 1955, **34**, № 4, 160—164 (англ.)

Способы получения кетонов из нефтяного сырья; физ.-хим. свойства получаемых продуктов. Д. С.

33539. **Муравьиная кислота. Способы получения и свойства. Слёйс** (HCOOH. Productiemethoden en Eigenschappen. Sluis K. J. H. van), Chem. courant, 1955, **54**, № 1747, 228—231 (голл.)

Обзор. М. Н.

33540. **Фенол. Производство и применение. Слёйс** (Phenol. Fabricage en toepassingen. Sluis K. J. H. van), Chem. courant, 1955, **54**, № 1753, 324—327 (голл.)

Краткий обзор (с приведением технологич. схем) промышленных методов получения C_6H_5OH : 1) сульфирование C_6H_6 с последующим сплавлением $C_6H_5SO_3Na$ с NaOH; 2) гидролиз C_6H_5Cl р-ром NaOH; 3) способ Рашига; 4) непосредственное окисление C_6H_6 кислородом воздуха; 5) способ получения через гидроперекись кумола. Я. К.

33541. ***о*-Крезол как новое сырье венгерской химической промышленности. Чюрёш, Гецн** (Az *o*-krezol, mint vegyiparunk új nyersanyaga. Csűrös Zoltán, Géczy István), Magyar kémik, lapja, 1955, **10**, № 5, 153—155 (венг.)

Обзор путей использования *о*-крезола. Библ. 26 назв. Г. Ю.

33542. **Терефталевая кислота — крупнотоннажный продукт химической промышленности. Шервуд** (Terephthalic acid — a new giant among chemicals. Sherwood P. W.), Ind. chim. belge., 1953, **18**, № 12, 1303—1306 (англ.; рез. франц., голл., нем.)

Терефталевая к-та является сырьем для произ-ва синтетич. волокон (дакрон, терилен) и полиэтилентерефталатных пленок. Рассмотрены способ получения терефталевой к-ты окислением *п*-ксилола и методы выделения *п*-ксилола из смесей с его изомерами и этилбензолом. В. У.

33543. **Контактное окисление нафталина до фталевого ангидрида в псевдоожиженном слое. Чарнота, Орловский, Циборовский** (O kontaktowym utlenianiu naftalenu do bezwodnika ftalowego metodą fluidyzacji. Czarnota T., Orłowski J., Ciborowski J.), Przem. chem., 1955, **11**, № 6, 295—301 (польск.; рез. русс., англ.)

На опытной установке с контактными камерами из нержавеющей стали исследовано окисление нафталина (I) воздухом до фталевого ангидрида (II) в присутствии ванадиевых катализаторов, находящихся в реакторе в псевдоожиженном состоянии. Изучена зависимость выхода и качества II от содержания V_2O_5 (III) в катализаторе и характера носителя, т-ры и времени контакта, соотношения I и воздуха. Испытаны различные катализаторы и получены следующие выходы II: силикагель с 26 % III, высушенный в потоке воздуха при 450—550°, — выход II 48%; силикагель с 20% III — 61% (отмечено быстрое снижение активности катализатора); крупнопористый силикагель

с 50% **III**, размер зерен 20—40 меш, с предварительным активированием в потоке воздуха при 500—550° — 63,5 до 67,5%; смесь Al_2O_3 и каолина с 37,5 и 55% **III** — до 65%; корунд с 9% **III**, размер зерен 20—40 меш,— 75%; активированная Al_2O_3 с 50% **III** — 70%. Содержание **II** в сыром продукте составляет 97—99%, в зависимости от применяемого катализатора; наиболее перспективным является катализатор на корунде. Оптимальные условия работы на нем: т-ра 440°, время контакта 0,23 сек., соотношение **I** : воздух 33,3 *г/м*³. Получают 99%-ный **II** с т. пл. 130—131,4°, содержание ангидрида малеиновой к-ты ~1%, нафтохиноны отсутствуют. Катализатор теряет в весе (истирание) 0,3% за 150 час. работы. Показано, что при применении неочищ. нафталина, содержащего ~70% **I**, окисление идет с получением 98%-ного **II**; выход 70%. С. В.

33544. Получение ε-капролактама. Зильберман Е. Н., Хим. пром-сть, 1955, № 5, 21—29

Обзор. Библ. 174 назв. Б. Ф.

33545 П. Стабилизация органических соединений. Томпсон (Stabilization of organic compounds. Thompson Ralph B.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2698247 28.12.54

Способ стабилизации органич. соединений, подвергающихся окислению, состоит в добавлении к ним 2,6-диизобутенил-1,5-диоксинафталина в качестве ингибитора. И. Ш.

33546 П. Полимеризация олефинов под действием фосфорной кислоты (Phosphoric acid polymerization of olefins) [California Research Corp.]. Австрал. пат. 154567, 7.01.54

Способ полимеризации газообразных при нормальных условиях олефинов (**I**) заключается в пропускании предварительно нагретых **I** через катализатор (пленку фосфорной к-ты, адсорбированной на непористом инертном носителе), находящийся в реакционной зоне (РЗ). **I** вводят в ряде промежуточных точек в пределах РЗ и управляют т-рой полимеризации в РЗ, регулируя кол-во **I**, вводимых в каждую из промежуточных точек РЗ. М. М.

33547 П. Получение 1-алкинов. Вильямс, Миллер (Preparation of 1-alkynes. Williams N. E., Miller S. A.) [British Oxygen Co., Ltd]. Англ. пат. 709126, 19.05.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 11, ii 628 (англ.)]

Алкины-1 с 3—4 атомами С получают с хорошим выходом даже в присутствии воды непрерывным введением (при т-ре выше т. кип. алкина) 1,2-дигалоидалкила или 1-или 2-моногалоидалкилена в р-р алкоголята щел. металла (алкоголята спирта с т. кип. >100°) в спирте с т. кип. >100°. 300 *г* NaOH растворяют при 170° в 560 *мл* $C_2H_5O(CH_2)_2OH$ и в кипящий р-р вводят в течение 2 час. 348 *г* 1,2-дибромпропана; выход $H_3CC{\equiv}CH$ 70 *г* (85% теор.). Я. К.

33548 П. Процесс образования комплексов с мочевиной и тиомочевиной. Хесс, Арнолд, Скелтон (Process for effecting complex formation with urea and thiourea. Hess Howard V., Arnold George B., Skelton William E.) [The Texas Co.]. Пат. США 2686755, 17.08.54

Способ выделения в-в, образующих комплексы (К) с мочевиной или тиомочевиной, из смеси с другими органич. соединениями, состоит в том, что смесь обрабатывают безводн. насыщ. р-ром мочевины (или тиомочевины) в жидком NH_3, содержащем 1—10 вес. % спирта или кетона, при т-ре < 50° и давлении, достаточном для протекания р-ции в жидкой фазе. Образующийся твердый К мочевины (или тиомочевины) с в-вами, образующими К, отделяют вместе с аммиачным р-ром от смеси других соединений и нагревают до 30—100°, но не менее чем на 10° выше т-ры образования К, и при давлении, достаточном для сохранения компонентов в жидком состоянии. В результате К разлагается на мочевину (или тиомочевину), переходящую в аммиачный р-р, и на соединения, образующие К, которые отделяют от аммиачного р-ра. Приведена технологич. схема. Я. К.

33549 П. Производство хлористого этила. Гирайтис (Manufacture of ethyl chloride. Giraitis Albert P.) [Ethyl Corp.]. Пат. США 2688641, 7.09.54

Хлористый этил получают нагреванием при 130° смеси диэтилсульфата и NaCl (молярное соотношение 0,5—0,6) в среде нафталина, дифенила, дифенилоксида, флуорена; 1-метилнафталина, 1-хлорнафталина, аценафтена, *о*-дифениламина, крезолов, хинолина, хинальдина, 1,4-ди-*трет*-бутилбензола, триэтил- или гексаэтилбензола, нафтилфенилметана, диметилнафталина, 2-бензилдифенила, бутил- или пропилтолуола, 1,3-дифенилбензола, этилизопропилбензола, пентаэтилбензола, трихлорбензола, тетраэтилбензола, ксилидина, анилина, дифенилметана или их смесей которые должны быть взяты в кол-ве, обеспечивающем полную текучесть смеси во время р-ции. Приведена технологич. схема. Н. П.

33550 П. Производство полихлорметанов. Фостер, Франкиш (Production of polychloromethanes. Foster R. T., Frankish S. W.) [Imperial Chemical Industries, Ltd.]. Англ. пат. 713179, 4.08.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 2, i 233 (англ.)]

Полихлорметаны образуются при контактировании смеси Cl_2, паров CH_3Cl, CH_2Cl_2 (присутствие не обязательно) и $CHCl_3$, взятых в молярном соотношении хлорметан: Cl_2 0,9—4 : 1, с измельченным (50—100 меш) инертным материалом при 250—390° в турбулентно движущейся суспензии. Газообразную смесь 1435 ч. CH_3Cl, 696 ч. CH_2Cl_2, 1572 ч. $CHCl_3$ и 3720 ч. Cl_2 пропускают с объемной скоростью 129 в зону, содержащую инертный материал, при 370°. Получают 1908 ч. HCl и 5360 ч. органич. в-в, состоящих из 3,5% CH_3Cl, 21,5% CH_2Cl_2, 51% $CHCl_3$, 23% CCl_4 и 1% высококипящего продукта. Л. Г.

33551 П. Фторорганические соединения (Fluorine compounds) [Imperial Chemical Industries of Aust. and N. Z. Ltd]. Австрал. пат. 162291, 21.04. 55

Фторорганические соединения получают р-цией ClF с ненасыщ. углеводородами, в которых все атомы H замещены на атомы галоида, причем по крайней мере 1 из указанных атомов галоида не является атомом F. Л. Г.

33552 П. Дифторсоединения. Крейн, Бархарт (Difluoro compounds. Crane Grant, Barnhart William S.) [The Firestone Tire and Rubber Co.]. Пат. США 2686207, 10.08.54

1,1-Дифтордиены-1,3 получают дегидробромированием в-в общей ф-лы $XCF_2CHRCHBrCH_2R'$ (X — Cl или Br, R и R′ — H, алкил, хлоралкил, а CH_2R' содержит по крайней мере столько же атомов С, что и R, но ≤12) при действии щел. реагентов (в частности, гидроокиси щел. и щел.-зем. металлов, известь, органич. основания), и дегидрогалоидированием образовавшегося в-ва в присутствии кислых катализаторов (в частности, фосфорновольфрамовая или фосфорномолибденовая к-та, а также соли сильных к-т и слабых оснований). Л. Г.

33553 П. Метод получения производных пергалоидуглеродов. Миллер (Perhalocarbon compounds and method of preparing them. Miller William T.). Пат. США 2671799, 9.03.54

Производные фторсодержащих олефинов образуются при взаимодействии пергалоидфтораллилгалогенида, имеющего ≥3 атомов С и несущего в аллильном положении атом Cl, Br или J, с солью металла, которая

может образовывать анион, отличный от имеющегося в аллильном положении исходного соединения (напр., RO^-, J^-, CN^-, NO_3^-), в присутствии р-рителя (вода или соединение, растворимое в воде), причем аллильный атом галоида замещается на соответствующий анион с образованием замещ. фторолефина (напр., 3-цианперфторпропилена-1). Л. Г.

33554 П. Метод получения фторированных органических бромидов. Конли (Method of making fluorinated organic bromides and resulting new chemical compounds. Conly James C.) [Douglas Aircraft Co., Inc.]. Пат. США 2678953, 18.05.54

Фторированные органич. бромиды получают р-цией металлич. солей фторированных карбоновых к-т с Br_2, причем COOM-группа (M — металл) замещается на Br. Л. Г.

33555 П. Теломеры тетрафторэтилена. Ханфорд, Джойс (Telomers of tetrafluoroethylene. Hanford William E., Joyce Robert M.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 504618, 27.07.54

Фторсодержащие соединения общей ф-лы $X(CF_2CF_2)_nY$, где X — H или галоид; Y — одновалентный насыщ. органич. радикал, имеющий атом C, связанный с двумя атомами, отличными от C и F; $n = 1—25$, получают нагреванием $CF_2{=}CF_2$ (1 моль) при 75—250° (во всяком случае при т-ре ниже т-ры пиролиза) в присутствии катализатора (O_2, O_3 или перекись; 0,001—10%) в безводн. условиях с соединением общей ф-лы XY (0,1—10 молей), причем последнее в-во содержит $\geqslant 1$ алифатич. или циклоалифатич. атома C, связанного с тремя атомами, отличными от F. Л. Г.

33556 П. Непрерывный способ получения октилового спирта и масляной кислоты конденсацией бутанола. Кондо (Continuous preparation of octanol and butyric acid by condensation of butanol. Kondo Shinichi) [Organic Synthetic Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 5312, 16.10.53 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 10, 6987—6988 (англ.)]

200 *кг* C_4H_9OH и 16 *кг* Na нагревают 10 мин. при 320° и 100 *ат*. Получают 72 *кг* октилового спирта, 47,1 *кг* масляной к-ты, 3 *кг* каприловой к-ты и 52,5 *кг* не вошедшего в р-цию C_4H_9OH. М. М.

33557 П. Способ получения спиртов (Alkohol synthesis process) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 718186, 10.11.54 [Petroleum, 1955, **18**, № 4, 156 (англ.)]

Олефины превращают в O-содержащие соединения, имеющие в молекуле 1 дополнительный атом C, р-цией с CO и H_2 в присутствии Co-катализатора карбонилирования при 93—232° и 175—245 *ат*. Один или несколько C_{2-5}-олефинов непрерывно вводят в зону карбонилирования вместе с высококипящим жидким сополимером C_{7-20}-олефина, применяемого в качестве р-рителя для низкокипящих олефинов, напр. смеси пропилена и бутилена. Продукт, содержащий альдегиды, гидрируют до получения соответствующих спиртов. В. У.

33558 П. Оксосинтез спиртов (Oxo alcohol synthesis) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 702950, 27.01.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4** № 6, 719 (англ.)]

В произ-ве альдегидов (I) р-цией олефинов с CO и H_2 в присутствии Co-катализатора (для дальнейшей переработки I в спирты, применяемые как р-рители и промежуточные в-ва для пластификаторов, детергентов и т. д.) неочищ. I, содержащий карбонил Co, обрабатывают при 65—95° разб. водн. р-ром к-ты, образующей Co-соль, нерастворимую в масле и умеренно растворимую в воде (напр., р-ром HCOOH или CH_3COOH). Неочищ. I отделяют, водн. р-р (для регенерации Co) смешивают с олефинами, содержащими высшие жирные к-ты (олеиновую или стеариновую) или нафтеновые к-ты, и к смеси добавляют щелочь. Н. П.

33559 П. Способ получения водонерастворимых спиртов из первичных продуктов каталитического гидрирования окиси углерода. Бюхнер, Шварц (Verfahren zur Gewinnung wasserunlöslicher Alkohole aus Primärprodukten der katalytischen Kohlenoxydhydrierung. Büchner Karl, Schwarz Heinrich) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 909691, 22.04.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 50, 11541 (нем.)]

Способ отличается тем, что из водно-спиртового слоя, полученного после экстрагирования разб. водн. р-рами низших спиртов первичных продуктов гидрирования CO, отгоняют часть низшего спирта, остаток разбавляют водой и после повторного разделения слоев водорастворимые спирты регенерируют перегонкой. З. Л.

33560 П. Производство кислородсодержащих органических соединений. Мак-Лейн, Хейбшоу (Production of oxygenated organic compounds. McLean A., Habeshaw J.) [Anglo-Iranian Oil Co., Ltd]. Англ. пат. 702203, 13.01.54 [Fuel Abstrs, 1954, **15**, № 5, 64 (англ.)]

Способ состоит в том, что органич. в-ва с олефиновой связью непрерывно реагируют с CO и H_2 в присутствии Co-карбонила при пропускании через удлиненный реактор при повышенных т-ре и давлении. Co-карбонил вводят в реактор в газовой или жидкой фазе в нескольких различных точках (по току реагентов). Ю. Г.

33561 П. Выделение кислородсодержащих органических соединений. Лемле (Recovery of organic oxygenated compounds. Laemmle George Joseph, Jr) [Jefferson Chemical Co., Inc.]. Пат. США 2675401, 13.04.54

В способе отделения органич. O-содержащих в-в, получаемых каталитич. гидрированием CO и содержащих спирты (I), кетоны, альдегиды, сложные эфиры и свободные к-ты, патентуется стадия, состоящая в нейтрции к-т щелочью, каталитич. гидрировании полученной нейтр. смеси в присутствии металлич. катализатора до превращения альдегидов и кетонов в I, омылении образовавшейся смеси для превращения сложных эфиров в I и соли соответствующих к-т и перегонке смеси для отделения I. Приведена схема процесса. Н. П.

33562 П. Выделение кислородсодержащих органических соединений. Кроминс, Картер (Separation of oxygenated organic compounds. Cromeans John S., Carter Norman C.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2696495, 7.12.54

Предложен способ выделения O-содержащих органич. в-в из водн. фазы жидкости, получаемой при каталитич. гидрировании CO. Для этого водн. фазу, содержащую 85—90% воды и органич. в-ва (спирты, кетоны, альдегиды, органич. к-ты) подвергают фракционной перегонке: с головной частью удаляют пропиловый спирт и низкокипящие органич. в-ва, а в остатке собирают воду и органич. к-ты. При перегонке отбирают побочную фракцию, содержащую водн. (органич. к-ты и низкокипящие O-содержащими в-ва) и органич. фазу (альдегиды и кетоны, содержащие $\geqslant 4$ атомов C) и разделяют эти фазы путем расслаивания в зоне отстаивания; водн. фазу возвращают на стадию фракционной перегонки. Приведена технологич. схема. В. У.

33563 П. Производство виниловых эфиров. Уикс, Грант (Manufacture of vinyl ethers. Weeks G. A., Grant W. J.) [British Oxygen Co., Ltd]. Англ. 709106, 19.05.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 11, ii630 (англ.)]

Виниловый эфир определенного спирта получают р-цией в жидкой фазе между этим спиртом и виниловым

эфиром другого спирта при повышенной т-ре и в присутствии Hg^{2+}-соли слабой к-ты или р-ра HgO в этой к-те, с непрерывным удалением из реакционной смеси одного из продуктов р-ции. Так, 100 ч. *н*-$C_4H_9OCH{=}CH_2$, 46 ч. C_2H_5OH и 1 ч. $(CH_3COO)_2Hg$ кипятят 10 час. в сосуде, соединенном с ректификационной колонной. 58 ч. азеотропа $C_2H_5OCH{=}CH_2$ с C_2H_5OH (95—96% $C_2H_5OCH{=}CH_2$) непрерывно отгоняют из верха колонны, а по завершении р-ции из реакционной смеси отгоняют при 117—118° *н*-C_4H_9OH; небольшой остаток состоит в основном из $C_2H_5OCH(CH_3)OC_4H_9$. Описано также «трансвинилирование» между *н*-$C_4H_9OCH{=}CH_2$ и *изо* C_3H_7OH, *трет*-C_4H_9OH и $CH_2{=}CHCH_2OH$ и между CH_2ClCH_2OH и циклогексилвиниловым эфиром. Я. К.

33564 П. Моноэфир сернистой кислоты и пентаэритритдихлоргидрина. Пич (Pentaerythrite — dichlorhydrine monosulfurous acid esters. Pietsch Helmut) [Henkel and Cie., G. m. b. H.]. Пат. США 2708198 10.05.55

Производственный метод получения моноэфира сернистой к-ты пентаэритритдихлоргидрина состоит в р-ции 2 молей $SOCl_2$ с 1 молем пентаэритрита в присутствии 0,2—2 молей пиридина. Н. Ш.

33565 П. Способ и аппаратура для окисления метана и его гомологов до формальдегида (Method of and apparatus for the oxidation of methane and its homologues for the preparation of formaldehyde) [Gutehoffnungshütte Oberhausen A.-G.]. Англ. пат. 686424, 21.01.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 9, 5208 англ.)]

Приведен способ непрерывного окисления CH_4 или его гомологов до HCHO кислородом или воздухом (в присутствии небольшого кол-ва окислов N и твердого катализатора), циркуляцией газовой смеси через реактор со скоростью ⩽50 *см/сек*. CH_4 и O_2 (объемн. отношение 1 : 1) и 0,2 об. % NO пропускают со скоростью 25 *см/сек* через 2 последовательно соединенных реактора при т-ре газов 362°. Катализатором является Na-тетраборат, нанесенный на небольшие кольца из керамики. За 1 цикл к циркулирующим в системе 28 объемам газовой смеси подают 1 объем свежей реакционной смеси. После промывки прореагировавших газов получают 65% HCHO. Н. П.

33566 П. Очистка водных растворов формальдегида экстрактивной дистилляцией. Дайс (Purification of aqueous formaldehyde solutions by extractive distillation. Dice Henry K.) [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2678905, 18.05.54

Способ очистки конц. водн. р-ров CH_2O, получаемых при частичном окислении алифатич. углеводородов в паровой фазе, от примесей, дающих окраску при р-ции с H_2SO_4, состоит в промывке паров испаренного р-ра CH_2O в колонне, насадка которой орошается экстрагентами (диформаль пентаэритрита, этиленгликоль, дибутилоксалат, октиловый спирт, дибутилфталат или дипропионат этиленгликоля). Экстрагент стекает противотоком к поднимающимся парам. Из куба колонны отходит р-р примесей в экстрагенте, а из головной части колонны отбирают погон CH_2O, конц-ия которого не выше, чем в исходном р-ре. Н. П.

33567 П. Получение параформальдегида. Гринуолд, Хьюз (Production of paraformaldehyde. Greenwald Bertrand W., Hughes William B.) [Cities Service Oil Co.]. Канад. пат. 496798, 13.10.53

Способ получения продукта, обладающего в основном такой же реакционной способностью и растворимостью, как и продажный параформальдегид (I), заключается в смешивании I, содержащего <95 вес. % формальдегида (II), с полиоксиметиленом (в частности, с полиоксиметиленом, содержащим >98,5 вес. % II), или же в смешивании I, содержащего 92—94 вес. % II (напр., полученного концентрированием водн. р-ра II под вакуумом), с α-полиоксиметиленом, в таком соотношении, чтобы полученная смесь содержала >95 вес. % II. М. М.

33568 П. Производство альдегидов оксосинтезом (Aldehydes by the OXO synthesis) [Ruhrchemie A.-G.]. Австрал. пат. 160381, 20.01.55

Слабоокрашенные, свободные от полимеров альдегиды получают из CO, H_2 и олефинов на катализаторе — соединении Co и CO, приготовленном вне установки оксосинтеза в присутствии воды из Co или его соединений и водяного газа или другой смеси CO с H_2 при 20—3000 *ат* и 50—250°. Образуется легколетучий и растворимый в воде Co-карбонил. Ю. Г.

33569 П. Производство ненасыщенных альдегидов. Гино (Manufactures of non saturated aldehydes. Guinot Henri M.) [Les Usines de Melle (Soc. An.)]. Канад. пат. 503461, 1.06.54

Водный р-р альдоля, полученного конденсацией насыщ. алифатич. альдегида, содержащего 2—4 атома C, напр. CH_3CHO, подкисляют до pH 2—6, отгоняют не вошедший в р-цию насыщ. альдегид при давл. 1 *ата* и перегоняют подкисленный р-р при повышенном давлении (0,5—5 *ати*). Н. П.

33570 П. Ненасыщенные алифатические альдегиды (Unsaturated aliphatic aldehydes) [Les Usines de Melle (Soc. An.)]. Австрал. пат. 161118, 3.03.55

Ненасыщенные алифатич. альдегиды получают обработкой насыщ. алифатич. альдегидов альдолизирующими агентами. По крайней мере один насыщ. алифатич. C_{3-10}-альдегид непрерывно вводят в верхнюю часть тарельчатой дистилляционной колонны, обогреваемой в нижней части, так чтобы обеспечить барботаж паров через тарелки. Водн. р-р альдолизирующего агента непрерывно вводят в шлем колонны, отходящие из шлема пары конденсируют и конденсат возвращают в шлем. Водн. смесь продуктов р-ции, содержащую ненасыщ. альдегиды, непрерывно удаляют из нижней части колонны со скоростью, соответствующей скорости подачи материалов. В. У.

33571 П. Производство альдегидов. Бьюли, Холл, Хау, Лейси (Manufacture of aldehydes. Bewley T., Hall R. H., Howe B. K., Lacey R. M.) [Distillers Co., Ltd]. Англ. пат. 706176, 24.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 9, ii374 (англ.)]

Применяемые в произ-ве пластич. масс диальдегиды ф-лы $HOCCH(CH_3)CH_2C(CH_3)(CH_2OR)CHO$, где R — C_{1-4}-алкил или алкенил, получают с хорошим выходом конденсацией $CH_2{=}CCH_3CHO$ с избытком ROH при 0°—50° в присутствии 2—50% (10—40%) воды (до образования гомог. фазы) и <1% (0,2—0,4%) щелочи. Перед получением полимера смесь нейтрализуют слабой (органич.) к-той, затем разгоняют. 20 *г* 1 н. NaOH, быстро прибавляют при перемешивании к холодному р-ру 97% $CH_2{=}CCH_3CHO$ в 640 *г* CH_3OH, при этом т-ра повышается до 20—35°; через 1 час р-р нейтрализуют 2 *мл* CH_3COOH и перегоняют. Получают 2-метоксиметил-2,4-диметилпентан-1,5-диальдегид, т. кип. 109—110°/8—10 *мм*, n^{20} *D* 1,4453—1,4460, ди-2,4-динитрофенилгидразон имеет т. пл. 204—205°. Аналогично получают 2,4-диметил-2-этоксиметилпентан-1,5-диальдегид, т. кип. 116—118°/10—11 *мм*; 2,4-диметил-2-аллилоксиметилпентан-1,5-диальгедид, т. кип 130—131°/9,5 *мм*, n_D^{20} 1,4567 (его ди-2,4-динитрофенилгидразон плавится при 176—177°); 2,4-диметил-2-бутоксиметилпентан-1, 5-диальдегид, т. кип. 140—145°/8,5 *мм*, n_D^{20} 1,446. Н. П.

33572 П. Способ превращения олефиновых альдегидов в оксиальдегиды. Хатч, Эванс (Verfah-

ren zur Umwandlung olefinischer Aldehyde in Oxyaldehyde. Hatch Lewis Frederic, Evans Theodore Williams) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 922166, 10.01.55

Оксиальдегиды получают р-цией α,β-олефиновых альдегидов, преимущественно с концевой метиленовой группой, двойная связь которой сопряжена с двойной связью альдегидной группы, с водой в присутствии кислотного катализатора гидратирования. Р-цию проводят при pH 0,5—7,0 до получения значительных кол-в оксиальдегида при 75—100°; в качестве катализатора применяют, напр., разб. H_2SO_4 (лучше в конц-ии $<$10%, напр., 0,5—1%). В качестве исходных альдегидов применяют в-ва общей ф-лы $CH_2{=}C(R)CHO$, где R — H, алкил, арил, алкенил, аралкил, алкарил, циклоалкил, циклоалкенил или гетероциклич. остаток; R может содержать заместитель, напр. галоид, амино- или окси-группу. Кроме указанных в-в для лучшего течения р-ции можно применять ингибиторы полимеризации или противоокислители, а также вести р-цию в инертных р-рителях. 5,37 молей акролеина в 69,3 молях воды, содержащей 0,5% H_2SO_4, в присутствии 5 *г* гидрохинона нагревают 8 час. при 70—80°; в течение этого времени реагирует 83,8% акролеина. Приведено еще 4 аналогичных примера. В. У.

33573 П. Способ производства альдоля из ацетальдегида. Алеритьер, Гоброн (Process for making acetaldol from acetaldehyde. Alhéritiére Louis, Gobron Georges) [Les Usines de Melle (Soc. An.)]. Пат. США 2713598, 19.07.55

При непрерывном производственном методе получения альдоля жидкая смесь ацетальдегида, ацетальдоля и катализатора альдолизации непрерывно протекает через реакционную зону, где начинается альдолизация, при 40—45° и таком давлении, которое необходимо для предотвращения кипения, в течение ⩽1 мин., затем жидкость непрерывно поступает в следующую реакционную зону, через которую она протекает при 20—35° в течение такого периода, чтобы общее время нахождения смеси в указанных зонах не превышало 215 сек. Приведена технологич. схема. И. Ш.

33574 П. Стабилизация жидких альдегидов. Кауи (Stabilization of liquid aldehydes. Cowie C. T. Y.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 715022, 8.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 3, i409 (англ.)]

В жидкие альдегиды, напр. 3,5,5-триметилгексаналь, для обесцвечивания и в целях предохранения от окисления добавляют ⩽2 вес. % нитропроизводного ароматич. углеводорода, фенола или амина, имеющего ⩽7 атомов C (напр., *о*-, *м*- или *п*-$NO_2C_6H_4OH$, динитрофенол, тринитрофенол, *о*- или *п*-аминофенол, нитро-, динитро-или тринитротолуол и т. д.). При хранении на воздухе в течение 24 дней кислотное число 3,5,5-триметилгексаналя равно 321, в то время как в присутствии 0,46 вес.% тринитрофенола оно равно 17. Л. Г.

33575 П. Очистка ацетона (Acetone) [Les Usines de Melle (Soc. An.)]. Австрал. пат. 157462, 22.07.54

Ацетон (I) очищают от примесей методом экстрактивной дистилляции кипящей водн. жидкостью, подаваемой в верхнюю часть колонны. 10—15%-ный р-р неочищ. I подают в среднюю часть колонны, примеси отводят из верхней ее части, а разб. 2—10%-ный водн. р-р чистого I — из куба колонны. Н. П.

33576 П. Окисление галоидированных производных олефинов. Миллер (Oxidation of halogenated olefinic compounds. Miller William T.). Пат. США. 2712554, 5.07.55

Галоидированные органич. в-ва, содержащие CO-группу, получают р-цией этилена, замещ. только газообразным галоидом и содержащим ⩾1 атома Cl и ⩽1 атома H, с O_2 в присутствии F_2, и выделением полученного в-ва из реакционной смеси. В. У.

33577 П. Окисление галоидированных насыщенных углеводородов. Миллер (Oxidation of halogenated saturated hydrocarbons. Miller William T.). Пат. США 2712555, 5.07.55

Галоидированные органич. в-ва, содержащие CO-группу, получают р-цией этана, замещ. только газообразным галоидом и содержащим 1—2 атома H, с O_2 в присутствии F_2 и выделением полученного продукта из реакционной смеси. В. У.

33578 П. Способ получения высших кетонов. Мекорни, Гертнер (Method for producing higher ketones. Mecorney John W., Gaertner George W.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2697730, 21.12.54

Способ непрерывного получения высших кетонов состоит в двуступенчатом контактировании с катализатором (К) паров алифатич. спирта, смеси алифатич. спирта и кетона, смеси алифатич. спирта, кетона и H_2 или смеси алифатич. кетона и H_2. В первой ступени смесь проходит при давл. $>$12 *ата* и повышенной т-ре над дегидратирующим и дегидрирующим К, содержащим металл и окись металла. Продукты р-ции направляют во вторую ступень, где при повышенной т-ре и давл. 1—3,5 *ата* проходят над металлич. катализатором дегидрирования, после чего смесь продуктов р-ции разделяют в дистилляционной колонне на легкий погон, возвращаемый на р-цию в первую ступень, и высококипящую фракцию, содержащую целевой кетон. Приведена схема процесса. Н. П.

33579 П. Карбонилирование смесей олефинов. Харви (Carbonylation of mixed olefins. Harvey Philip Geoffrey) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Пат. США 2688042, 31.08.54

Для одновременного каталитич. карбонилирования олефинов различного мол. веса на р-цию с CO и H_2 в присутствии катализатора подают ⩾1 олефина, жидкого в условиях р-ции и, после того как он частично прореагирует, в зону р-ции вводят ⩾1 олефина, имеющего ⩽5 атомов C, с таким расчетом, чтобы время контактирования низшего олефина с катализатором было меньше времени контактирования высшего олефина, а частично прореагировавший высший олефин служил жидкой средой для карбонилирования низшего олефина. Н. П.

33580 П. Способ окисления монокетонов. Питерс (Process of oxidizing monoketones. Peters Leslie M.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2686813, 17.08.54

Для получения диацетила (I) $CH_3COC_2H_5$ окисляют O_2, пропуская смесь кетона и O_2 (молярное отношение 2 : 1) над катализатором, содержащим Cu_2O, при 150—450°. Образующуюся газовую смесь, содержащую I, отводят и выделяют I. Усовершенствование способа состоит в кратковременном прекращении через определенные сроки (~12 час.) подачи O_2, без изменения остальных условий процесса, вследствие чего восстанавливается активность катализатора. Н. П.

33581 П. Окисление углеводородов (Oxidation of hydrocarbons) [Celanese Corp. of America]. Англ. пат. 709674, 2.06.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 11, ii628 (англ.)]

Частичное окисление O_2 жидких углеводородов с числом атомов C $<$ 6 для получения O-содержащих соединений, в особенности CH_3COOH, проводят в жидкой фазе при 125—225° и давл. $>$14 *ат* в присутствии Co-ацетата (0,1—1,5% от веса применяемого р-рителя, напр. CH_3COOH) с удалением реакционной воды по мере ее образования. Жидкий C_4H_{10} и воздух вводят одновременно в течение 45 час. со скоростью 0,6 и 1,3 ч. в 1 мин., соответственно, при 160—165°/57 *ат* в сосуд, содержащий 410 ч. CH_3COOH и 1,2 ч. Co-ацетата. Улетучивающиеся пары охлаждают до 5° и получают конденсат

из двух фаз — верхней, состоящей из углеводородов, которые рециркулируют, и нижней (0,52 ч. в 1 мин.), содержащей (в вес. %) воды 24, CH_3COOH 58, ацетатов 13 и $CH_3COC_2H_5$ 5. Я. К.

33582 П. Получение концентрированной уксусной кислоты из ее разбавленных растворов. Морита, Ямагути (Concentrated acetic acid from dilute acetic acid. Morita Yuzuru, Yamaguchi Toshio) [Noguchi Research Institute, Inc.]. Япон. пат. 2718, 16.06.53 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 4, 2501 (англ.)]

30%-ный водн. р-р CH_3COOH вводят в нижнюю часть, а вератрол (I) в верхнюю часть вертикального противоточного экстрактора. Из верхней части экстрактора получают 0,01 %-ный водн. р-р CH_3COOH, а из его нижней части р-р 95%-ной CH_3COOH в I. После удаления I получают 95%-ную CH_3COOH с колич. выходом. В. У.

33583 П. Способ экстрагирования уксусной кислоты из водных растворов. Мансьон, Алеритьер (Verfahren zur Extraktion von Essigsäure aus wäßrigen Lösungen. Mention Maurice, Alheritiere Louis) [Soc. An. Les Usines de Melle]. Пат. ФРГ 927628, 12.05.55

CH_3COOH экстрагируют из водн. р-ров при помощи р-рителя, мало растворимого в воде, с прибавлением углеводорода (УВ) ряда циклогексана, который прибавляют перед выделением CH_3COOH из экстракта в колве 3—20% (лучше 10—15%), считая на р-ритель. Указанный УВ можно также прибавить к р-рителю перед экстрагированием (Э); причем, после перегонки экстракта и разделения конденсата на слои остаток р-рителя повторно применяют для экстрагирования. УВ, прибавленный к р-рителю и образующий экстракт, затем можно отогнать и вновь вводить регенерированный УВ в устройство для отделения воды. Остаток после Э перегоняют и регенерированный р-ритель возвращают для следующего Э. В верхнюю часть экстракционной колонны вводят 693 *кг/час* 30%-ной CH_3COOH, в нижнюю часть колонны — 1208 *кг/час* р-рителя, содержащего 85% этилацетата и 15% циклогексана; из колонны выходит экстракт, содержащий 13,8% CH_3COOH и 7,4 % воды. Перегонкой экстракта получают 207,5 *кг/час* безводн. CH_3COOH, а в разделительном устройстве верхний слой — 1771 *кг/час* р-рителя с 23 *кг/час* воды, и нижний слой — 95 *кг/час* воды с 9 *кг/час* р-рителя. Перегонкой нижнего водн. слоя и водн. слоя, удаляемого из экстракционной колонны, во второй дистилляционной колонне регенерируют 32 *кг/час* р-рителя, возвращаемого на Э, и получают сточные воды, потеря CH_3COOH в которых составляет лишь 0,5 *кг/час*. Введение в состав р-рителя 15% циклогексана понижает кол-во воды, извлекаемой р-рителем вместе с CH_3COOH; благодаря этому расход пара на выделение 1 *кг* безводн. CH_3COOH снижается до 2,3 *кг*, вместо 3,5 *кг* при применении одного этилацетата. Приведены технологич. схемы процесса. В. У.

33584 П. Синтезы органических веществ из CO и H_2 (Synthesis of organic compounds) [Ruhrchemie A.-G. and Lurgi G. für Warmetechnik m. b. H.]. Австрал. пат. 160693, 3.02.55

Кислородсодержащие в-ва с высоким содержанием сложных эфиров получают гидрированием CO при давл. >5 *ат* в присутствии осажденного Fe-катализатора, содержащего >15% Cu и 4—15% свободной щелочи (в пересчете на K_2O) от общего содержания Fe. Ю. Г.

33585 П. Комплексные сложные эфиры (Complex esters) [Standard Oil Development Co.]. Австрал. пат. 155785, 8.04.54

Комплексные сложные эфиры общей ф-лы R′OOCR″-COORCOOR″COOR′ получают этерификацией в одну или несколько стадий дикарбоновой к-ты ф-лы HOOCR″-COOH, напр. себациновой и (или) адипиновой, одноатомными насыщ. C_8- или C_9-изоспиртами ф-лы R′OH или смесями, в которых эти спирты преобладают, и полиэтиленгликолем ф-лы HOROH, напр. гексаэтиленгликолем или полиэтиленгликолевой фракцией, средний мол. вес которой не должен быть выше мол. веса гексаэтиленгликоля. Молярное соотношение к-та: спирт : полиэтиленгликоль равно 2 : 2 : 1. Н. П.

33586 П. Сложные эфиры оксипропилированных и оксипропилированных оксиалкилированных полипентаэритритов. Де-Гроте (Esters of oxypropylated polypentaerythritols. Esters of oxypropylated oxyalkylated polypentaerythiotols. De Groote Melvin) [Petrolite Corp.]. Пат. США 2679516, 2679517, 25.05.54

Патентуются эфиры, получаемые р-цией оксипропилированных полипентаэритритов (мол. в. 5000—65 000) с ациклич. или изоциклич. поликарбоновыми к-тами, состоящими из C, H и O и содержащими ⩽3 COOH-групп и ⩽8 атомов C (1 моль к-ты на каждую активную оксигруппу оксипропилированного полипентаэритрита). Эфиры характеризуются тем, что содержание полипентаэритрита (I) в них, при условии необратимой р-ции между окисью пропилена и I, в среднем не превышает 7% от веса оксипропилированного I (пат. 2679516). Патентуются также эфиры указанных поликарбоновых к-т и оксипропилированных оксиалкилированных I мол. в. 5000—100 000 (1 моль к-ты на каждую активную оксигруппу полиоксисоединения), характеризующиеся тем, что оксиалкилированный I в них имеет мол. в. >1200, но <25000 и представляет собой I, связанный с радикалами ф-лы RO (R — этилен или оксипропилен), а содержание I, при условии необратимой р-ции между окисями алкиленов и I, в среднем не превышает 7% от веса оксипропилированного оксиалкилированного I (пат. 2679517). Я. К.

33587 П. Получение эфиров α,β-дихлорпропионовой кислоты. Ней (Preparation of α,β-dichloropropionic acid esters. Ney William O., Jr) [General Aniline and Film Corp.]. Пат. США 2680764, 8.06.54

Эфиры α,β-дихлорпропионовой к-ты получают р-цией Cl_2 с соответствующим эфиром акриловой к-ты в газовой фазе при 40—200°. Л. Г.

33588 П. Дегидратация дикарбоновых кислот. Руссо (Dehydration of dicarboxylic acids. Rousseau William C.) [Stone and Webster Engineering Corp.]. Пат. США 2683110, 6.07.54

Для получения малеинового ангидрида (I) водн. р-р малеиновой к-ты (II) подают в колонный аппарат в среду водонерастворимой, инертной к I органич. жидкости (III) с т. кип. 120—145° (напр., ксилол). Всю воду, содержащуюся в р-ре II и выделяющуюся при дегидратации II, отгоняют в виде азеотропа с III со скоростью, равной скорости подачи воды, содержащейся в р-ре II. Образовавшийся I отделяют от III дистилляцией. Приведена технологич. схема. Н. П.

33589 П. Каталитический способ получения хлорангидридов карбоновых кислот из соответствующих кислот и алкилполихлорида. Карнахан, Хилл (Catalytic process for preparing carboxylic acid chlorides from their corresponding acids and an alkyl polychloride. Carnahan James E., Hill Julian W.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2700679, 25.01.55

Хлорангидриды алифатич. одноосновных карбоновых к-т, имеющих ⩽18 атомов C, и карбоциклич. моно- или дикарбоновых к-т, содержащих одно ароматич. ядро, получают из соответствующих к-т и алкилполихлорида с 1—2 атомами C при 100—300° в присутствии катализатора — окисей Mo, W, Si и Al или их смеси и солей H_2MoO_n и H_2WO_n, где $n = 2$ или 3. Ю. Г.

33590 П. Способ получения формамида. Таннер (Verfahren zur Herstellung von Formamid. Tanner Walton Barr.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. ФРГ 924928, 10.03.55

Формамид (I) получают р-цией алкилформиатов с безводн. NH_3-газом, причем исходные в-ва при нормальном давлении и т-ре <60° (лучше при 10—20°) вводят в предварительно приготовленную смесь I с алифатич. спиртом или этих в-в вместе с инертным р-рителем, затем реакционную смесь оставляют на несколько часов. В стеклянную трубку (5 × 60 *см*), заполненную стеклянными кольцами Рашига и охлаждаемую водой, помещают смесь эквимолекулярных кол-в I и CH_3OH, в нижнюю часть трубки при 10—20° одновременно пропускают метилформиат (6,8 *г/мин*) и NH_3 (1,92 *г/мин*), сначала получают продукт, содержащий 3,5% непрореагировавшего NH_3. После 24 час. стояния при 20° получают продукт, содержащий 58% I, 41,2% CH_3OH, 0,92% NH_3 и 0% метилформиата. Приведены также результаты, получаемые при изменении соотношения кол-в вводимых реагентов. В качестве инертного р-рителя можно применять углеводороды (напр., C_6H_6 или гидрированный нафталин) или эфиры (напр., диоксан). В. У.

33591 П. Хлорированные N-бромацетамиды и метод их производства. Парк, Лачер, Герьёвич (Chlorinated N-bromoacetamides and process for making them. Park Joseph D., Lacher John R., Gerjovich Henry J.) [Arapahoe Chemicals, Inc.]. Пат. США 2713595, 19.07.55

N-Бромацетамиды ф-лы $Cl_mH_nCCONHBr$, где $m = 1, 2, 3$, $n = 0, 1, 2$, а $m + n = 3$ (в частности, N-бромтрихлорацетамид) получают хлорированием ацетамида и последующим взаимодействием продукта р-ции с Br_2 и окисью тяжелого металла (Ag, Hg) в среде перфторированной алифатич. карбоновой к-ты. И. Ш.

33592 П. α-Замещенные N-оксиалкилакриламиды. Ней (Alpha-substituted N-hydroxyalkylacrylamides. Ney William O., Jr) [General Aniline and Film Corp.]. Канад. пат. 495934, 8.09.53

α-Хлор-N-оксиалкилакриламиды получают р-цией 1 моля хлорангидрида α-хлоракриловой к-ты (I) с оксиалкиламином (⩾1 моля), имеющим первичную аминогруппу. N-β-Этанол-α-хлоракриламид получают р-цией 1 моля I с 1—2 молями этаноламина. М. М.

33593 П. Метод концентрирования газообразного цианистого водорода и применение этого метода в производстве акрилонитрила. Поррет (Method of concentrating gaseous hydrocyanic acid and the use of the method in the manufacture of acrylonitrile. Porret Daniel) [Ciba Ltd]. Пат. США 2683734, 13.07.54

Смесь газов, содержащую малые кол-ва HCN, промывают водой при 0° — 25°, получают разб. водн. р-р HCN, из которого HCN отдувают при 40—90° отходящим из произ-ва акрилонтрила циркуляционным газом, содержащим C_2H_2. Получают смесь C_2H_2 с HCN, которую для синтеза акрилонитрила пропускают через водн. р-р соли закиси Cu. Н. П.

33594 П. Получение цианистого водорода из аммиака и твердого угля. Китамура (Hydrogen cyanide from ammonia gas and solid carbon. Kitamura Samukichi). Япон. пат. 2476, 2.06.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 13, 7857 (англ.)]

Древесный уголь (величина зерен 2,7 меш), предварительно прокаленный при 400°, помещают в кварцевую трубку (2,2 × 80 *см*) и кварцевый подогреватель (3,0 × × 70 *см*). Трубку нагревают до 1000 — 1100°, подогреватель — до 350—500°. Через уголь пропускают сухой NH_3 со скоростью 10,8 *л/час* и сухой N_2 (2,16 *л/час*). Непрореагировавший NH_3 регенерируют в виде $(NH_4)_2SO_4$; после конденсации HCN получают с выходом 58%. Н. П.

33595 П. Производство дициана. Може (Manufacture of cyanogen. Mojé William) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2712493, 5.07.55

Дициан получают р-цией HCN при 300—600° со стехиометрич. кол-вом воздуха в присутствии металлич. Ag в качестве катализатора и последующим выделением продукта из образующегося газа. Д. С.

33596 П. Получение мочевины. Маккей (Preparation of urea. Mackay Johnstone S.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 503784, 22.06.54

Мочевину получают р-цией NH_3 и CO_2, взятых в молярном соотношении 5 : 1 при т-ре ⩾132° (∼200°) и давл. ⩾ 70 *ат* (∼140 *ат*). Образующаяся при р-ции вода находится в паровой фазе и отходит из реактора вместе с непрореагировавшими NH_3 и CO_2, которые, после отделения воды, возвращаются в реактор. Жидкая, безводн. мочевина, накапливающаяся в нижней части реактора, отводится через затвор. Приведена схема аппарата. Н. П.

33597 П. Получение мочевин, уретанов и тиоуретанов (Verfahren zur Herstellung von Harnstoffen, Urethanen oder Thiourethanen)[Phrix-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 901172, 7.01.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 3, 4411 (англ.)]

Указанные соединения получают р-цией N-галоидамидов (напр., N-хлорпропионамида) с амино-, окси- или меркаптосоединениями в присутствии эквивалентного кол-ва слабого основания типа гидроокиси щел.-зем. металла, которое готовят прибавлением соли (напр., $ZnCl_2$) к р-ру галоидамида в р-ре NaOH. Л. Г.

33598 П. Способ производства нитроолефинов и их полимеров. Смит, Скейф, Болдок, Болдок (Process for the production of nitroolefines and their polymers. Smith Arthur E. W., Scaife Charles W., Baldock Harold, Baldock Herbert) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Канад. пат. 495951, 8.09.53

Способ получения нитроолефинов, содержащих >2 атомов C (за исключением α-нитроизобутилена), заключается в том, что соответствующие динитропарафины с нитрогруппами при смежных атомах C, из которых не меньше, чем один связан с атомом H, нагревают при т-ре <100° с в-вом, имеющим основные свойства, напр. мочевиной, окисью, гидроокисью или карбонатом щел. или щел.-зем. металла, Mg, Pb или Zn, NH_4OH или $(NH_4)_2CO_3$ в присутствии избытка воды или в виде щел. р-ра. Основание применяют в кол-ве, эквивалентном 1 молю HNO_2, образующейся из 1 моля динитропарафина. Нитроолефин экстрагируют легколетучим р-рителем, экстракт сушат, р-ритель отгоняют, остаток фракционируют в вакууме. Из 2,3-динитропарафинов этим способом получают β-нитроолефины. Я. К.

33599 П. Отделение диизопропиламина от изопропилового спирта. Йеловиц, Баннистер (Separation of diisopropylamine from isopropyl alcohol. Yalowitz Harold I., Bannister William J.) [Commercial Solvents Corp.]. Пат. США 2713597, 19.07.55

Из смеси диизопропиламина с *изо*-C_3H_7OH первый выделяют промыванием смеси водой при 28—74°. Водн. слой, содержащий *изо*-C_3H_7OH, отделяют от масляного слоя, который промывают и перегоняют. Получают чистый диизопропиламин. И. Ш.

33600 П. Аминосоединения. (Amino compounds) [National Research Development Corp.]. Австрал. пат. 156180, 6.05.54

Моно- или полиаминосоединения получают взаимодействием моно- или полинитросоединений, свободных

от альдегидных групп, незамещ. аминогрупп и атомов галоида, с частично гидрированными ароматич. соединениями в присутствии катализатора гидрирования — благородного металла VIII группы периодической системы элементов. Я. К.

33601 П. Способ получения хлоргидратов аминов, хлорированных в алифатической углеводородной епи (Verfahren zur Herstellung von in der aliphatischen Kohlenstoffkette chlorierten Aminhydrochloriden) [Ruhrchemie A.-G.]. Австр. пат. 175822, 25.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 7, 1588—1589 (нем.)]

Алифатический амин, содержащий ⩾3 атомов С, сначала превращают в соответствующий хлоргидрат, последний обрабатывают газообразным Cl_2 при облучении УФ-светом. Хлоргидрат *н*-пропиламина в кипящем CCl_4 обрабатывают Cl_2 при освещении Hg-лампой. Образуется хлоргидрат хлорированного *н*-пропиламина. Аналогично получают хлоргидраты хлорированных *н*-бутиламина, *н*-амиламина (т. пл. 170—180°), ди-*н*-бутиламина (т. пл. 260—270°) и *н*-гексиламина. В-ва являются полупродуктами. С. С.

33602 П. Октаноламины. Грехэм (Octanolamines. Graham A. R.) [Distillers Co., Ltd]. Англ. пат. 691357, 13.05.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 16, 9403 (англ.)]

1,2-эпокси-2,4,4-триметилпентан (2 моля) нагревают 5 час. при 190° в автоклаве с 1,5 *л* водн. р-ра, содержащего 27 молей NH_3, охлаждают и экстрагируют реакционную смесь $CHCl_3$. Перегонкой выделяют $(CH_3)_3CCH_2(CH)_3(OH)CH_2NH_2$ (I), выход 63%, т. кип. 87—88°/14 *мм*, d_{20}^{20} 0,8991; $n^{20}D$ 1,4580, пикрат, т. пл. 151—152° (из водн. сп.); хлоргидрат, т. пл. 183°; бензоильное производное, т. пл. 104—105°. Кроме того, получают 25% высококипящих примесей, включая диоктаноламин. Дегидратацией I получают 1-амино-2,4,4-триметилпентен-2, т. кип. 51—53°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4488, который превращают в $(CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)CH_2NH_2$, т. кип. 151—152°/735 *мм*, $n^{20}D$ 1,4280, пикрат, т. пл 190°. I растворим в воде и в органич. р-рителях, константа диссоциации при 20° $3{,}45 \cdot 10^{-5}$, образует комплексные Cu-соли; может применяться в качестве маслорастворяющего компонента мыльных композиций и как заменитель этаноламина для абсорбции СО и олефинов. Б. М.

33603 П. Получение солей гуанидина. Маккей (Preparation of guanidine salts. Mackay Johnston S.) [American Cyanamid Co.]. Англ. пат. 685694, 7.01.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 3, 1434 (англ.)]

Соли гуанидина получают нагреванием NH_3, CO_2 и Са-цианамида (I) при 65—250° и повышенном давлении. Молекулярное отношение $CO_2 : Ca$ должно быть ⩾2,4 : 1, отношение $NH_3 : Ca = 6 : 1$. I можно применять в виде технич. продукта; в качестве источника NH_3 и CO_2 можно применять $H_2NCOONH_4$. 50 *г* 91,3%-ного I, 67,0 *г* CO_2 и 72,3 *г* NH_3 нагревают 2 часа при 150° в автоклаве на 300 *мл*, продукт выщелачивают горячей водой. Получают карбонат гуанидина, выход 18% Продукт может быть получен с 65%-ным выходом при 2-часовом нагревании смеси 50 *г* технич. I, 76,8 *г* NH_3 и 73,3 *г* CO_2 до 150°. Н. П.

33604 П. Акрилонитрил (Acrylonitrile) [Stamicarbon N. V.]. Австрал. пат. 158823, 30.09.54

Акрилонитрил получают дегидратацией этиленциангидрина при т-ре <250° в присутствии катализатора—муравьинокислых солей щел. металлов, находящихся при т-ре р-ции в жидком состоянии. Е. Р.

33605 П. Усовершенствование способа получения акрилонитрила. Томас (Perfectionnements apportés à la préparation de l'acrylonitrile. Thomas Robert M.) [Mathieson Chemical Corp.]. Франц. пат. 1059639, 26.03.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 6, 1170 (франц.)]

Для получения акрилонитрила C_2H_2 вводят в р-цию с HCN. В качестве катализатора применяют водн. р-р смеси Cu_2Cl_2, KCl и NaCl, причем кол-во Cu_2Cl_2 в ней должно быть выше, чем в их эвтектич. смеси, т. е. ⩾70—73% от общего кол-ва солей, что составляет 1,03—1,1 моля Cu_2Cl_2 на 1 моль солей щел. металлов (0,8 моля KCl и 0,2 моля NaCl). О. С.

33606 П. Способ получения нитрилов. Габлер (Verfahren zur Herstellung von Nitrilen. Gabler Rudolf) [VEB Kunstfaser — Thüringisches Kunstfaserwerk «Wilhelm Pieck»]. Пат. ГДР 6475, 20.02.54

Ациклич. или алициклич. ацетали (I) одно- или многоатомных спиртов с алифатич., ароматич. или циклич. альдегидами и кетонами обрабатывают безводн. HCN, напр.: $CH_3CH(OCH_3)_2 + HCN \rightarrow CH_3CH(OCH_3)CN + CH_3OH$. α-Алкоксинитрилы получают при взаимодействии моля I с 1 молем HCN в течение 12—15 час. при 150—230°, лучше при 200—210°, и 20—50 *ат*. При наличии катализаторов (активированный уголь, SiO_2 и др.) можно работать под атмосферным давлением. Для замены второй алкоксигруппы пропускают смесь паров α-алкоксинитрила или I с избытком HCN над катализатором в непрерывно действующей аппаратуре. Вместо I можно применять смесь спиртов и карбонильных соединений с добавками минер. к-т. В случае CH_2O р-ция приводит только к тримеру метиленаминоацетонитрила (II). 118 ч. $CH_3CH(OC_2H_5)_2$ нагревают в автоклаве с 27 ч. HCN 5 час. при 200°. Получают $CH_3CH(OC_2H_5)CN$, т. кип. 131—132°. Газообразную смесь 30 ч. CH_2O, 104 ч. CH_3OH, 1 ч. HCl и 135 ч. HCN пропускают при 230° над активированным углем. Получают II, т. пл. 129°. *н*-$C_3H_7CH(OCH_3)_2 \rightarrow$ *н*-$O_3H_7(OCH_3)CN$, т. кип. 165—167°. Из гликольацеталя ацетальдегида получают $CH_3CH(OCH_2CH_2OH)CN$, т. кип. 96—97°/12 *мм*. Б. Д.

33607 П. Стабилизация цвета акрилонитрила. Карпентер (Color stabilization of acrylonitrile. Carpenter Erwin L.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2676977, 27.04.54

Стабилизация цвета акрилонитрила (I) является результатом усовершенствования метода получения продажного I азеотропной перегонкой сырого продукта, при которой удаляетст вся вода; I затем перегоняют для отделения от органич. примесей. Усовершенствование состоит в добавлении к перегнанному I воды в кол-ве, достаточном для увеличения влажности продукта до 0,3—3,0 вес. %. При этом необходима полная диффузия воды в жидкой массе. И. Ш.

33608 П. Получение органических изоцианатов. Бортник (Preparation of organic isocyanates. Bortnick Newman M.) [Rohm and Haas Co.]. Пат. США 2713591, 19.07.55

Органические изоцианаты ф-лы RR'R''CNCO (R и R' — углеводородные радикалы, не содержащие других ненасыщ. групп, кроме фенильных, и могущие являться членами алифатич. цикла, в который входит также атом С, связанный с этими радикалами, если последние соединены друг с другом, R'' — Н или алкил) получают пиролизом карбаматов ф-лы RR'R''CNHCOOR''' (R''' — углеводородный радикал, не содержащий иных ненасыщ. групп, кроме фенильных) в присутствии катализатора с основными свойствами, которым могут быть: а) растворимые в воде соединения металлов с такой основностью, что их 0,1 н. водн. р-ры имеют pH ~8 при 25°, или б) нерастворимые в воде окиси или гидроокиси тяжелых металлов. Изоцианат отгоняют от смеси карбамата с катализатором. И. Ш.

33609 П. Метод получения трифторметилтиопентафторида. Силви, Кейди (Trifluoromethylsulfur pentafluoride and method of preparing the same. Silvey Gene A., Cady George H.). Пат. США 2697726, 12.12.54

Трифторметилтиопентафторид получают р-цией CH_3SH или CS_2 с CoF_3. Приведена аппаратурная схема. Л. Г.

33610 П. Получение тиосемикарбазида и его изомеров. Суиммер (Preparation of thiosemicarbazide and isomers thereof. Swimmer Jerome). Пат. США 2710243, 7.06.55

Гидразинтиоцианат получают нагреванием N_2H_4 или $N_2H_4 \cdot H_2O$ с примерно эквимолекулярным кол-вом NH_4SCN. Воду и выделяющийся NH_3 удаляют при т-ре ниже т-ры кипения реакционной смеси. И. Ш.

33611 П. Получение органических полисульфидов. Ибй (Preparation of organic polysulfides. Eby Harold H.) [Continental Oil Co.]. Пат. США 2708199, 10.05.55

Производственный метод получения насыщ. органич. маслорастворимых полисульфидов заключается в р-ции несопряженных олефиновых углеводородов, имеющих 6—30 атомов С, с примерно стехиометрич. кол-вом галогенида серы в присутствии каталитич. кол-в низшего алифатич. спирта при 0—50° в течение ⩽3 час. Это время достаточно для образования промежуточного дигалоидалкильного соединения серы, но недостаточно для дегидрогалоидирования этого соединения. Последнее конденсируют с водорастворимым неорганич. высшим полисульфидом при 50—100° в общем для них р-рителе в течение ⩽4 час. После окончания р-ции выделяют получающийся органич. полисульфид, представляющий собой в основном димер вводимого в р-цию олефина и имеющий связанные друг с другом 2 — 3 атома S на каждую ненасыщ. связь олефина. И. Ш.

33612 П. Способ получения меркаптокарбоновых кислот. Шмидт (Verfahren zur Darstellung von Mercaptancarbonsäuren. Schmidt Werner). Пат. ГДР 7699, 19.07.54

Меркаптокарбоновые к-ты получают р-цией ~30%-ного р-ра галоидкарбоновой к-ты с 2—4%-ным р-ром сульфида щел. металла. 1 моль $Na_2S \cdot 9H_2O$ растворяют в 3,9 *л* воды и при размешивании при возможно низкой т-ре добавляют р-р 1 моля монохлоруксусной к-ты в 307 *мл* воды, нагревают 1 час при 90—95°, по охлаждении подкисляют конц. H_2SO_4 и непрерывно извлекают тиогликолевую к-ту (I) р-рителем, напр., сложным или простым эфиром. Р-р I можно перед извлечением упаривать в вакууме. После удаления р-рителя I перегоняют в вакууме. Выход 100%-ной I 63%, т. кип. 107—108°/16 *мм*. Аналогично р-цией 1 моля α-бромпропионовой к-ты с 1 молем $Na_2S \cdot 9H_2O$ получают тиомолочную к-ту, выход 87,5% т. кип. 115°/10 *мм*. Н. С.

33613 П. Способ и аппаратура для сульфохлорирования углеводородов. Бруж (Verfahren und Vorrichtung zur Sulfochlorierung von Kohlenwasserstoffen. Bruzs Boris) [VEB Fettchemie und Fewa-Werk]. Пат. ГДР 5110, 9.11.53

Способ сульфохлорирования углеводородов и их производных или их смесей р-цией с SO_2Cl_2 при освещении и в присутствии катализаторов (К) при т-ре, лежащей между т-рой плавления исходного в-ва и 100°, заключается в том, что р-цию проводят в замкнутом циклич. потоке, создаваемом конвекцией исходных реагентов и продуктов р-ции в реакционной зоне во время взаимодействия, целесообразно в вертикальном направлении; при этом действие К активируют применением носителей. Циклич. поток имеет в вертикальном направлении ⩾0,5 *м* (лучше 1,5—4 *м*), а восходящее колено его имеет меньшую площадь сечения, чем нисходящее, или оборудовано дросселем, сужением и т. п. К (частично или полностью) наносят на пористые материалы (пемзу, плавленое стекло, каучук и т. п.) и располагают в нижней части аппаратуры. 1700 *кг* осветленных углеводородов со средним мол. в. 350 вводят в систему, в нижней части которой помещают пемзу, пропитанную пиридином (I) в качестве К; при 60° при освещении 6 лампами накаливания по 1000 *вт* вводят 850 *кг* SO_2Cl_2 с 8,5 *кг* растворенного I в течение 10 час., продукт р-ции содержит 9,3% общего и 4,6% омыляемого Cl. Полученный сульфохлорид оставляют в реакционной системе и ежечасно дополнительно вводят 577 *кг* SO_2Cl_2 с 770 *г* растворенного I и 14154 *кг* углеводородов; при этом в 1 час получают 192,5 *кг* сульфохлорида, содержащего 9,4% общего и 4,6% омыляемого Cl. Приведены схемы аппаратуры. В. У.

33614 П. Получение диамида цистина. Опферман (Verfahren zur Herstellung von Cystindiamid. Opfermann Adolf Christian Josef). Австр. пат. 178357, 10.05.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 43, 9859 (нем.)]

Цистин (I) этерифицируют нагреванием со спиртом в присутствии минер. к-ты, напр. со спирт. р-ром HCl. Полученный сложный диэфир I действием водн. NH_3 и (или) NH_3-газа превращают в диамид I. А. Б.

33615 П. Способ производства пептидов или их ангидридов. Грубеш, Шлихтинг (Verfahren zur Herstellung von Peptiden bzw. deren Anhydriden. Hrubesch Adolf, Schlichting Otto) [Badische Anilin-und Soda-Fabrik]. Пат. ФРГ 875524, 4.05.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 22, 4963 (нем.)]

При нагревании с водой (под давлением, при 250—400°) в присутствии кислого в-ва нитрилы алифатич. первичных аминокарбоновых к-т образуют пептиды наряду с ангидридами. При нагревании нитрила ε-аминокапроновой к-ты (I) с водой и достаточным кол-вом H_3PO_4 под давлением при 330° получают капролактам одновременно с дипептидом $C_{12}H_{22}O_2N_2$ (растворим в воде), трипептидом $C_{18}H_{33}O_3N_3$ (растворим в воде) и другим трипептидом (растворим в спирте). Из аминоацетонитрила (II) получают дикетопиперазин и смесь полиглицилглицинов (разлагаются между 200—300°); из смеси I с II получают кристаллич. массу пептидов, которую можно перерабатывать в пластмассы, наряду с N-глицилкапролактамом и другими низкомолекулярными смешанными пептидами. Н. П.

33616 П. Способ получения хлорангидридов алифатических фосфиновых кислот. Граф (Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Phosphonsäurechloriden. Graf Roderich) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 910646, 3.05.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 29, 6589 (нем.)]

Хлорангидриды алифатич. фосфиновых к-т получают р-цией PCl_3 и O_2 с алифатич. или циклоалифатич. углеводородами по схеме: $RH + 2PCl_3 + O_2 \rightarrow RPOCl_2 + POCl_3 + HCl$. Из циклогексана получают дихлорангидрид циклогексанфосфиновой к-ты, т. пл. 41° (диамид, т. пл. 198—200°; диметиловый эфир, т. кип. 102°/1,5 *мм*); из *н*-бутана — дихлорангидрид бутанфосфиновой к-ты, т. кип. 86—87°/13 *мм*; из пропана — дихлорангидрид пропанфосфиновой к-ты, т. кип. 64°/9 *мм*. Эти дихлорангидриды применяют в качестве промежуточных продуктов. В. У.

33617 П. Способ получения нейтральных алкильных эфиров фосфорной кислоты. Роттер (Verfahren zur Herstellung von neutralen Phosphorsäurealkylestern. Rotter Erwin) [Badische Anilin-und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 905368, 1.03.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 28, 6341 (нем.)]

Способ получения указанных эфиров р-цией $POCl_3$ со спиртами в присутствии катализаторов с последующей нейтр-цией реакционной смеси отличается тем, что в качестве катализаторов применяют небольшие кол-ва HF или BF_3 и реакционную смесь нейтрализуют безводн. основанием, напр. NH_3-газом. Продукты могут

применяться как пластификаторы или средства для борьбы с вспениванием. Б. М.

33618 П. Способ получения соединений, содержащих фосфор и галоид (Verfahren zur Herstellung einer neuen Phosphor und Halogen enthaltenden Verbindung) [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 303272, 1.02.55; 303656, 16.02.55 [Chimia, 1955, 9, № 8, 193 (нем.)]

Конденсацией 1 моля диметилфо фита с 1 молем 1,1,3, 3-тетрахлорацетона (пат. 303272) или р-цией 1 моля продукта конденсации диметилфосфита и хлораля с 1 молем триэтилфосфита (пат. 303656) получают в-ва, содержащие галоид и Р. В. У.

33619 П. Получение гексаалкилтетрафосфатов. Пучер, Трайон (Production of hexaalkyl tetraphosphates. Puchir Michael, Tryon Sager) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Канад. пат. 505290, 24.08.54

Гексаалкилтетрафосфаты получают р-цией триалкилфосфата с $POCl_3$ в присутствии катализатора (Ni, Co или Mn, а также их соединений, растворимых в реакционной массе) при 120—170°. В частности, трибутилфосфат и $POCl_3$ (мол. соотношение 3 : 1) нагревают при 120—135° с $Co(CH_3COO)_2$ (0,001—0,5% от веса реакционной массы). Н. С.

33620 П. Титанорганические соединения. Хаслам (Organic titanium compounds. Haslam John H.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2708205, 10.05.55

Виниловые эфиры Ti (напр., дивинилдиизопропилтитанат, полимеризованный тетрастирилтитанат) получают р-цией ортотитанового эфира с альдегидами или кетонами, реагирующими в энольной форме, при т-ре выше точки кипения образующегося при этом спирта, который по мере образования непрерывно удаляют из реакционной зоны. Выделяют виниловый эфир Ti. И. Ш.

33621 П. Растворы ртутноорганических соединений. Сова (Solutions of organic mercury compounds. Sowa Frank J.). Канад. пат. 500456, 9.03.54

Устойчивость водн. р-ра Hg-органич. соединения ф-лы RHgX, где R — фенил, бензил или пиридил, X — анион, увеличивается если р-ритель содержит 1—20 вес. ч. NH_4-соли, при действии которой на RHgX не образуется (в присутствии NH_4OH) менее растворимого в воде (по сравнению с RHgX) Hg-органич. соединения. Такой аммонийной солью может быть сульфат, карбонат, тетраборат, цитрат, оксалат, лактат, формиат, ацетат или глюконат аммония, а также три-, ди- или моноаммонийфосфат. Водн. р-ритель должен содержать такое кол-во NH_4OH, чтобы pH р-ра был > 7. Кол-во RHgX в р-ре превышает то, которое нормально растворимо в данном объеме в отсутствие соли NH_4. Устойчивый водн. р-р фенилртутьацетата и триэтаноламина получают в присутствии NH_4OH и $(NH_4)_2SO_4$, причем конц-ия Hg-органич. соединения больше, чем в обычном водн. р-ре. И. Ш.

33622 П. β-Галоидэтилциклогексены (β-Haloethylcyclohexenes) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 712441, 21.07.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 2, i237 (англ.)]

1-Метил-2,2′-галоидэтил-4-алкоксициклогексены-1, алкоксигруппы которых имеют 1—7 атомов С и могут быть производными алкилов, арилов или циклоалкилов, получают разложением продуктов взаимодействия галоидного циана с 4-алкокси-1-метил-2,2′-диалкиламиноэтилциклогексенами, у которых радикалы, связанные с N, имеют 1—7 атомов С. *n*-Алкоксифенолы, напр. *n*-$CH_3OC_6H_4OH$, гидрируют в спирте при 140° и 70—126 *ат* в присутствии скелетного Ni-катализатора до 4-алкоксициклогексанолов; последние окисляют $K_2Cr_2O_7$ и H_2SO_4 до соответствующих циклогексанонов, при конденсации которых с $(COOC_2H_5)_2$ в присутствии C_2H_5ONa и последующей перегонке образуются 2-карбэтокси-4-алкоксициклогексаноны. Алкилированием последних с помощью $R_2N(CH_2)_2Cl$, где R — алкил, и Na в кипящем толуоле получают этиловые эфиры следующих циклогексанон-2-карбоновых к-т: 4-метокси-2,2′-диэтиламиноэтил-, т. кип. 132—135°/0,15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4715; 4-бензилокси-2,2′-ди-*н*-бутиламиноэтил- и 4-*н*-бутокси-2,2′-дибензиламиноэтилциклогексанон-2-карбоновой к-ты. Эти эфиры при 18-часовом гидролизе и декарбоксилировании кипящей 20%-ной H_2SO_4 дают, соответственно, следующие производные циклогексанона: 4-метокси-2,2′-диэтиламиноэтил-, выход 76%, т. кип. 112—114°/0,8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4680, оксалат, т. пл. 111—112°; 4-бензилокси-2,2′-ди-*н*-бутиламиноэтил- и 4-*н*-бутокси-2,2′-дибензиламиноэтилциклогексанон, которые превращают с помощью CH_3Li в безводн. эфире в соответствующие производные циклогексанола-1: 4-метокси-1-метил-2,2′-диэтиламино-, т. кип. 90—92°/0,03 *мм*, $n^{20}D$ 1,4750; 4-бензилокси-1-метил-2,2′-ди-*н*-бутиламиноэтил- и 4-*н*-бутокси-1-метил-2,2′-дибензиламиноэтилциклогексанол-1. Циклогексанолы дегидратируют PBr_3 в смеси с безводн. C_6H_6 и C_5H_5N при этом получают производные циклогексена-1: 4-метокси-1-метил-2,2′-ди-этиламиноэтил-, т. кип. 85—87°/0,12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4730, оксалат, т. пл. 111—112°, иодметилат, т. пл. 130—132°; 4-бензилокси-1-метил-2,2′-ди-*н*-бутиламиноэтил- и 4-*н*-бутокси-1-метил-2,2′-дибензиламиноэтилциклогексен-1. К р-ру 4-метокси-1-метил-2,2′-диэтиламиноэтилциклогексена-1 в C_6H_6 постепенно прибавляют р-р CNBr в C_6H_6. Нагреванием смеси до кипения получают 4-метокси-1-метил-2,2′-бромэтилциклогексен-1, т. кип. 61—62°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5078. Синтезированы также 4-бензилокси-1-метил-2,2′-бромэтил-, 4-*н*-бутокси-1-метил-2,2′-бромэтил-, 4-метокси-1-метил-2,2′-хлорэтил-, 4-бензилокси-1-метил-2,2′-хлорэтил- и 4-*н*-бутокси-1-метил-2,2′-хлорэтилциклогексен-1. И. Ш.

33623 П. Дициклопентадиенкарбоновые кислоты. Коэн, Микешка, Нот (Dicyclopentadiene carboxylic acids. Cohen Charles A., Mikeska Louis A., Knoth Frederick, Jr) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2688627, 7.09.54

Тетрагидро-, алкилтетрагидро- и диалкилтетрагидро-α-дициклопентадиенкарбоновые к-ты получают гидрированием соответственно дигидро-, дигидроалкил- и дигидродиалкилдициклопентадиена с последующей р-цией гидрированного продукта с CO и одноатомным алифатич. спиртом в присутствии катализатора, содержащего Co, при 100—200° и давл. 175—280 *ат* и превращением полученного карбалкоксипроизводного в соответствующую тетрагидро-, алкилтетрагидро- или диалкилтетрагидро-α-дициклопентадиенкарбоновую к-ту. Я. К.

33624 П. Способ получения оксимов. Вейзе (Verfahren zur Herstellung von Oximen. Weise Johannes) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 917426, 2.09.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 47, 10816 (нем.)]

Способ получения оксимов каталитич. восстановлением алифатич. или алицеклич. нитросоединений H_2 при повышенных т-ре и давлении отличается тем, что применяют катализаторы, содержащие металлы VI и (или) VII групп периодич. системы и (или) их соединений, напр., сульфиды, селениды или теллуриды W, Mo, Fe, Co, Ni или же ZnO и Al_2O_3. Циклогексаноноксим получают из нитроциклогексана с выходом ~70%. Б. Ф.

33625 П. Способ получения оксимов. Вельц, Гильтгес (Verfahren zur Herstellung von Oximen. Welz Harry, Giltges Aloys) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 914853, 12.07.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 41, 9393—9394 (нем.)]

Оксимы получают восстановлением солей алифатич.

или циклоалифатич. первичных или вторичных нитросоединений, для чего реакционную смесь пропускают через смеситель; из реактора отбирают реакционную смесь в кол-ве, соответствующем кол-ву вводимых в цикл компонентов. По этому способу из нитроциклогексана и H_2S или $SnCl_2$ получают циклогексаноноксим. В. У.

33626 П. Оксимы (Oximes) [Stamicarbon N. V.]. Австрал. пат. 160903, 17.02.55

Оксимы получают пропусканием первичного или вторичного алифатич. или циклоалифатич. нитроуглеводорода в паровой фазе в смеси с H_2 над катализатором восстановления при 90—300°. Л. Г.

33627 П. Получение ароматических углеводородов. Браун, Мартин (Production of aromatic hydrocarbons. Brown John H., Jr, Martin George R.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2711420 21.06.55

Ароматич. углеводороды получают р-цией CO с H_2 при 175—225° над катализатором, существенной частью которого является по крайней мере один металл VIII группы периодической системы, после чего смесь продуктов р-ции пропускают при 500—650° над катализатором ароматизации, существенной частью которого является по крайней мере один металл V или VI групп периодической системы, нанесенный на трудновосстанавливаемую окись; из полученного продукта выделяют ароматич. углеводороды. Приведена схема процесса. В. У.

33628 П. Изомеризация ксилола с помощью TiF_4 + HF как катализатора. Мак-Коли, Лин (Xylene isomerization utilizing a TiF_4 — HF catalyst. McCaulay David A., Lien Arthur P.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2683758, 13.07.54

м-Ксилол получают из других изомерных ксилолов взаимодействием последних в безводн. условиях с достаточными кол-вами TiF_4 и жидкого HF при т-ре <87° в течение времени, необходимого для образования *м*-ксилола, выделяемого затем из смеси продуктов р-ции дистилляцией. Смесь HF и TiF_4 отделяют от продуктов р-ции отдувкой бутаном. Приведена технологич. схема. Н. П.

33629 П. Очистка *м*-ксилола. Шмидл, Пауэрс (Purification of metaxylene. Shmidel Albert J., Powers John M.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2688644, 7.09.54

Для выделения *м*-ксилола из его смеси с ароматич. C_8-углеводородами смесь обрабатывают при 18—52° 75—90%-ной H_2SO_4, отделяют от углеводородного слоя кислотный слой (КС), содержащий сульфированные и несульфированные ксилолы, выдерживают КС 1—3 часа при 93—121°, не допуская разложения ксилолсульфокислот, гидролизуют КС при 138—142° и получают чистый *м*-ксилол. Приведена технологич. схема. Б. М.

33630 П. Способ концентрирования индивидуальных изомеров ксилола. Лин, Мак-Коли (Process for the concentration of individual xylene isomers. Lien A. P., McCaulay D. A.) [Standard Oil Co.]. Англ. пат. 713247, 11.08.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 3, i 411 (англ.)]

Патентуется способ раздельного выделения изомеров ксилола (К) из смесей с другими диалкилбензолами, могущими также содержать моноалкилбензолы, C_6H_6 и насыщ. углеводороды (УВ). В частности, описан способ избирательного выделения или концентрирования *м*-К из узкокипящей углеводородной фракции, содержащей *м*- и *п*-К (может содержать и *о*-К), этилбензол и насыщ. УВ, кипящие в тех же пределах, что и ксилольная фракция, и получаемые вместе с К конверсией УВ. Индивидуальные изомеры К концентрируют растворением ⩾2 изомерных К в жидкой HF и BF_3; р-р должен содержать ⩾1 моля BF_3 на 1 моль К. Затем BF_3 удаляют из р-ра для получения конц-ии BF_3 в р-ре <1 моля на 1 моль ароматич. УВ, первоначально присутствовавшего в р-ре; благодаря этому р-р превращается в 2 несмешивающихся жидких слоя. Один слой содержит главным образом К в соотношениях, отличающихся от соотношения в р-ре, другой слой содержит главным образом р-р К в жидкой HF и BF_3 в соотношениях, также отличающихся от соотношения в первоначальном р-ре. Слои ра деляют. Этилбензол в присутствии жидкой HF и BF_3 подвергается диспропорционированию с образованием главным образом C_6H_6 и диэтилбензолов, а в присутствии К — этилксилолов. В. У.

33631 П. Диспропорционирование этилбензола. Мак-Коли, Лин (Ethylbenzene disproportionation. McCaulay David A., Lien Arthur P.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2683759, 13.07.54

м-Диэтилбензол получают р-цией этилбензола с 5 об. % жидкого HF и не менее чем с 0,5 мол. % TiF_4 при т-ре от —18 до 80° под давлением, достаточным для проведения р-ции в жидкой фазе. Из продуктов р-ции дистилляцией выделяют *м*-диэтилбензол и бензол. Приведена технологич. схема. Н. П.

33632 П. Получение изопропилированных углеводородов ряда бензола. Ланглуа (Preparation of isopropyl benzene hydrocarbons. Langlois Gordon E.) [California Research Corp.]. Пат. США 2713600, 19.07.55

Метод получения изопропилированных ароматич. углеводородов (АУ) алкилированием углеводородов ряда бензола, мол. вес. которых не превышает суммы мол. весов ксилола и пропилена, усовершенствован путем более эффективного использования АУ. Последнее достигается р-цией АУ с пропиленом при 150—205° и 14—126 *ат* в присутствии жидкого, неадсорбированного фосфорнокислотного катализатора, конц-ия которого составляет 96—104%, считая на ортофосфорную к-ту. И. Ш.

33633 П. Полиарилполиэтаны и способы их получения. Кемп (Polyarylpolyethanes and processes of producing same. Kemp Woodrow E.) [Dominion Tar and Chemical Co. Ltd]. Канад. пат. 508127, 14.12.54

Патентуются в-ва общей ф-лы $Ar(CR'R''Ar)_n$, где Ar — радикалы бензольного ряда с 6—8 атомами C или нафталинового ряда, R' — CH_3, C_2H_5 или C_3H_7,

I II

R'' — H или CH_3, а n = 2 или 3 (в частности, в-ва ф-лы I и II), получаемые р-цией ⩾3 молей соединения бензольного или нафталинового ряда в присутствии конденсирующей к-ты с 2 молями алифатич. кетона R'COR''. Я. К.

33634 П. Способ получения гексахлорбензола. Песта (Verfahren zur Gewinnung von Hexachlorbenzol. Pesta Otto) [Österreichsche Stickstoffwerke A.-G.]. Австр. пат. 175887, 25.08.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 12, 7056 (англ.)]

Для регулирования бурной и весьма экзотермичной р-ции C_6H_6 с Cl_2 с образованием C_6Cl_6 предлагается в качестве одной из компонент исходной смеси в-во, обладающее меньшим сродством к Cl_2, или смесь таких в-в (напр., хлорированные бензолы, в частности $C_6H_3Cl_3$), а также рекомендуется разбавление реакционной смеси инертным газом. Напр., применяют реакционную смесь, содержащую 30 вес.% газообразного $C_6H_3Cl_3$, 70 вес.% газообразного C_6H_6 и стехиометрич. кол-во Cl_2. Л. Г.

33635 П. Десульфирование сульфированных соединений (Desulphonation of sulphonated compounds) [Soc. d'Electro-Chemie, d'Electro-metallurgie et des Acieries Electriques d'Ugine]. Англ. пат. 710880, 23.06.54. [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 1, i85 (англ.)]

Смесь *n*-хлорбензолсульфокислоты, воды и H_2SO_4, получаемую в качестве побочного продукта при произ-ве замещ. дихлордифенилтрихлорэтанов, нагревают острым паром при т-ре ниже ее т-ры кипения, напр. при 190°, выделяющиеся пары конденсируют и отделяют десульфированный продукт. В. У.

33636 П. Производство фенолов. Ферман, Финч (Production of phenols. Furman Kenneth E., Finch Harry de V.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2708208 10.05.55

Фенол получают контактированием паров циклогексанона с активированным углем при 350—575°. Смесь газообразных продуктов р-ции отделяют от катализатора и из нее выделяют фенол. И. Ш.

33637 П. Производство галоидированных фенолов. Коннер (Production of halogenated phenols. Conner Joshua C., Jr) [Hercules Powder Co.]. Канад. пат. 501290, 6.04.54

Контактированием органич. гидроперекиси общей ф-лы RR'C (OOH)A(R'')X, где R и R'' — H или алкил, R' — алкил, A — ароматич. углеводородное ядро, X — галоид, с кислым катализатором расщепления (напр., H_2SO_4) получают галоидированный фенол общей ф-лы HOA(R'')X. В частности, из гидроперекиси α-метил-*n*-хлорбензила получают *n*-ClC_6H_4OH и CH_3CHO, из α,α-диметилгалоидбензила получают галоидированный фенол и ацетон. Н. П.

33638 П. Метод селективной кристаллизации 2,5-дихлорфенола. Николайсен, Дженни (Process for selective crystallization of 2,5-dichlorophenol. Nicolaisen Bernard H., Jenney Theodore M.) [Olin Mathieson Chemica Corp.]. Пат. США 2708209, 10.05.55

2,5-дихлорфенол выделяют из смеси изомерных дихлорфенолов, содержащей ⩾50% 2,5-изомера, охлаждением смеси до 0—5°, пока 33—50% смеси не отделится в виде твердой фазы, значительно обогащенной 2,5-дихлорфенолом. И. Ш.

33639 П. Гидрированные производные фенил-*n*-бензохинона. Янг, Роджерс (Hydrogenated derivatives of phenyl-*p*-benzoquinone. Young De Walt G., Rodgers George F.) [Eastman Kodak. Co.]. Пат. США 2704773, 22.03.55

Фенилгидрохинон получают р-цией фенил-*n*-бензохинона с H_2 под давл. 70 *ат* при 60—70° в присутствии катализатора гидрирования (Ni или благородные металлы) и инертного р-рителя — низшего алифатич. спирта, эфира или гомолога бензола. Б. М.

33640 П. Производство третичных ароматических спиртов. Лоранд (Production of tertiary aromatic alcohols. Lorand Eugene J.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2713599, 19.07.55

Третичные спирты ф-лы RR'R''COH (R и R' — алкилы, R'' — арил или замещ. арил.) получают в качестве основных продуктов р-ции обработкой смеси углеводорода RR'R''CH и гидроперекиси RR'R''-COOH гидроокисью щел. металла при 80—200° в отсутствие воды до исчезновения гидроперекиси. И. Ш.

33641 П. Получение сложных эфиров коричных спиртов, замещенных в ядре. Аллен, Байерс (Preparation of esters of nuclearsubstituted cinnamyl alcohols. Allen Charles F. H., Byers John R., Jr) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2692269, 19.10.54

Сложные эфиры замещ. в ядре коричных спиртов, имеющие ф-лу R'''$COOCH_2CH{=}CHC_6H_3$(OR')(OR'') или R'''$COOCH_2CH{=}CHC_6H_3OCH_2O$,— OR'- и —OR''- или —$OCH_2O$—-группы которых связаны с 3 и 4 атомами C ядра (R' и R''— CH_3, C_2H_5 или CH_3CO; R'''— алкил с 1—4 атомами C, моноциклич. арил с 6—9 атомами C или моноциклич. аралкил с 7—10 атомами C) получают селективным восстановлением $LiAlH_4$ соответствующей замещ. коричной к-ты в инертной атмосфере и в отсутствие влаги. Затем к реакционной смеси добавляют воду; образовавшееся Li-производное замещ. коричного спирта ацилируют ангидридом $(R'''CO)_2O$; при этом получают соответствующий сложный эфир. И. Ш.

33642 П. Производство нитроацетофенона (Nitroacetophenone production) [Monsanto Chemical Co]. Австрал. пат. 155722, 1.04.54

Нитроацетофенон получают нагреванием этил- или изопропилнитробензола в присутствии O_2, альдегида и катализатора окисления. Л. Г.

33643 П. Получение фтористого бензоила. Причард (Preparation of benzoyl fluoride from monochloro-or monobromobenzene and sodium fluoride. Prichard William W.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2696503, 7.12.54

C_6H_5COF получают р-цией C_6H_5Cl или C_6H_5Br с NaF (1—2,5 *экв* на 1 *экв* галоида) при 275—450° и 200—650 *ат* при условии отсутствия воды в атмосфере CO_2 в присутствии таблетированного Ni-карбонила (0,5—2,5 *экв* галоида). Л. Г.

33644 П. Способ выделения фталевой кислоты из ее смеси с алифатическими дикарбоновыми кислотами. Тиниус (Verfahren zur Abtrennung der Phthalsäure aus dem Gemisch mit aliphatischen Dicarbonsäuren. Thinius Kurt). Пат. ГДР 6290, 24.12.53

Способ выделения фталевой к-ты (I) из смеси с алифатич. дикарбоновыми к-тами (II) с применением минер. к-т отличается тем, что р-р, полученный растворением смеси I и II в кипящей разб. HNO_3 (лучше в 65%-ной), вначале охлаждают до 60—65°, отделяют и отмывают водой от HNO_3 выпавшую кристаллич. I. Из маточного р-ра кристаллизацией при т-ре от 0 до 15° получают часть II, а основное кол-во II выделяют упариванием промывных вод. Миним. выход I 70%. 5 ч. I и 5 ч. адипиновой к-ты (III) растворяют в кипящей 65%-ной HNO_3, которой берут в 4 раза больше суммы I и III. Р-р фильтруют, охлаждают до 60—65° и выдерживают при этой т-ре 30—40 мин. Выпавшие кристаллы промывают водой до удаления HNO_3 и получают 4,15 *г* I с т. пл. 192°. Упариванием промывных вод от кристаллизации при 60—65° выделяют 4,57 *г* III с т. пл. 152°. В случае наличия в смеси I и III избытка гомологов III, кристаллизацией при 60—65° после отмывания HNO_3 получают чистую I. Выпавшая из промывных вод органич. к-та может содержать кроме II, также I, которую выделяют, применяя еще раз этот же способ. Если смесь содержит примерно эквимолярные кол-ва I и II, то можно применять 10—20%-ную HNO_3. С. С.

33645 П. Способ очистки фталевого ангидрида. Бейли (Process for purifying phthalic anhydride. Bailey Maurice E.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Канад. пат. 495515, 25.08.53

Способ очистки технич. фталевого ангидрида (I) (полученного каталитич. окислением паров $C_{10}H_8$ воздухом и содержащего примеси типа нафтохинона) состоит в нагревании I в присутствии 0,2—1 вес. % солей щел. металлов — Na- или K-бисульфита, метабисульфита, гидросульфита или сульфоксилата в течение 2—12 час. при 200—305°. Рекомендуется также кипячение I с обратным холодильником в присутствии того же кол-ва Na-бисульфита при 275—285° в течение 2—12 час. или же нагревание при 180° в течение 1—2 час. с последую-

щим кипячением в течение 8—9 час. Очищ. I выделяют возгонкой. К. М.

33646 П. Способ производства кристаллического амида ванилиновой кислоты. Котлер, Зегер (Process for the production of crystalline vanillyl amides. Kottler August, Seeger Ernst) [Dr. Karl Thomas G. m. b. H.]. Пат. США 2710299, 7.06.55

Амид ванилиновой к-ты получают конденсацией избытка гваякола с метилоламидом алифатич. насыщ. или ненасыщ. C_{6-12} -к-ты в присутствии безводн. р-ра HCl в спирте в качестве конденсирующего агента. И. Ш.

33647 П. Производство β-нафтиламидов о-оксиарилкарбоновых кислот (Manufacture of orthooxyarylcarboxylic acid-β-naphthylamides) [Ciba Ltd.]. Англ. пат. 700024, 25.11.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 4, 406 (англ.)]

Способ произ-ва β-нафтиламидов *о*-оксиарилкарбоновых к-т отличается тем, что *о*-оксиарилкарбоновую к-ту конденсируют с 2-аминонафталинсульфокислотой-1 (I), которая, в отличие от 2-нафтиламина, не является токсичной. Р-цию проводят в присутствии PCl_3 и (желательно) в-ва, связывающего к-ту, при 80—190° (лучше при т-ре ≤ 130°). Смесь 100 ч. 2,3-диоксинафтойной к-ты, 118 ч. I, 800 ч. C_6H_5Cl, 100 ч. воды и 42,2 ч. NaOH нагревают для удаления 119 ч. воды (в виде азеотропа), при 75° за 2 часа добавляют 32 ч. PCl_3, постепенно (2 часа) доводят смесь до кипения, кипятят 6 час., подщелачивают р-ром Na_2CO_3 по бриллиантовому желтому, отгоняют паром C_6H_5Cl и фильтрованием горячего р-ра отделяют β-нафтиламид 2,3-диоксинафтойной к-ты. В. Ч.

33648 П. Получение N-арил-N′-алкилмочевин. Сёрл (Preparation of N-aromatic-N′-aliphatic hydrocarbon ureas. Searle Norman E.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2655534, 13.10.53

N-Арил-N′-алкилмочевины получают нагреванием смеси алкиламиновой соли N-алкилмонотиокарбаминовой к-ты с первичным или вторичным ароматич. амином, имеющим 1—2 шестичленных кольца и NH_2-группу, связанную непосредственно с циклом, при т-ре >50° в отсутствие воды. М. М.

33649 П. Производство соединений ряда гидразобензола. Адамс, Краус (Manufacture of hydrazobenzene compounds. Adams Rowland K., Krause William S.) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2688040, 31.08.54

Усовершенствование способа произ-ва гидразобензолов гидрированием соответствующих нитросоединений (нитробензола, *о*-нитротолуола, *о*-нитроанизола) в спиртовой суспензии, содержащей гидроокись щел. металла и катализатор (Pd/C), состоит в добавлении к указанной смеси моно-, ди- или триэтаноламина и водорастворимой соли (NaCl, Na_2SO_4, CH_3COONa или $Na_2B_4O_7$). И. Ш.

33650 П. Получение соединений ряда симметричного триаминобензола. Кругер (Preparation of symmetrical triaminobenzene compounds. Krueger John) [Ringwood Chemical Corp.]. Пат. США 2684383, 20.07.54

Соли симметричных триаминбензолов с к-тами получают восстановлением соответствующих тринитробензолов с помощью Fe в сильной неорганич. к-те. В продолжение всей р-ции поддерживают избыток восстанавливающих агентов. Бóльшая часть Fe превращается в остающуюся в р-ре Fe^{2+}-соль неорганич. к-ты. Для восстановления берут избыток Fe (>9 молей на 1 моль соединения ряда тринитробензола); к-ту берут в значительном избытке по отношению к кол-ву, которое необходимо для взаимодействия с Fe и для поддержания во время р-ции содержания свободной к-ты ≥3 *г* на 100 *мл* р-ра. Из реакционной смеси выделяют соль соответствующего симметричного триаминбензола с к-той. И. Ш.

33651 П. Аминобензиловые эфиры (Aminobenzyl ethers) [General Aniline and Film Corp.]. Англ. пат. 692448, 3.06.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 12, 7058 (англ.)]

Предложено восстановление нитробензиловых эфиров в соответствующие амины без затрагивания остальной части молекулы. К р-ру 502 ч. *м*-$NO_2C_6H_4$-$CH_2OCH_2CH_2OH$ в 400 ч. CH_3OH добавляют 30 ч. влажного скелетного Ni-катализатора (эквивалентно 23 ч. сухого катализатора), затем при 40° и давл. 35 *ат* в течение 12 час. подают H_2 до прекращения поглощения. Катализатор отфильтровывают и после отгонки спирта и воды получают амин (99% теор.). В других примерах указано получение $CH_2CH_2CH_2CHCH(NH_2)CH_2CHCH_2O$-$CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ (т. пл. 63—67°; 83% теор.) и CH_3-$CHCHRCH_2CH(NH_2)CH_2CHR$, где R — $CH_2OCH_2CH_2$-OH; липкие кристаллы, выход 94%. Л. Г.

33652 П. Производство амидов нитро-о-аминофенолсульфокислот (Manufacture of nitro-ortho-aminophenolsulphonic acid amides) [Ciba Ltd]. Англ. пат. 709493, 26.05.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 10, ii493 (англ.)]

Способ состоит в обработке гидроокисью щел.-зем. металла 1-галоид-2,4-динитробензол-6-сульфамида и в восстановлении NO_2-группы при 2 атоме C полученного 2,4-динитро-1-оксибензолсульфамида до NH_4-группы методом частичного восстановления полинитросоединений. 2,4,1,6-$(NO_2)_2C_6H_2ClSO_3Na$ и $ClSO_3H$, реагируя при т-ре ~ 20°, а затем при 150—155° образуют 1-хлор-2,4-динитробензол-6-сульфохлорид (т. пл. 104—106°, который при обработке 25%-ным NH_3 дает соответствующий амид, т. пл. 188—190°, превращающийся при кипячении с водн. $Ca(OH)_2$ в 1-окси-2,4-динитробензол-6-сульфамид, т. пл. 231—232°. Последний восстанавливают щел. р-ром $Na_2S_2O_4$ до 4-нитро-2-аминооксибензол-6-сульфамида, т. пл. 201° (разл.). Указано получение 1-хлор-2,4-динитробензол-6-сульфометиламида, 4-нитро-2-амино-1-оксибензол-6-сульфометиламида, 1-хлор-2,4-динитробензол-6-сульфанилида, т. пл. 238—240° и 4-нитро-2-амино-1-оксибензол-6-сульфанилида. Н. П.

33653 П. Способ стабилизации сравнительно нелетучих органических составов, содержащих ди-(*п*-оксиариламиды) многоосновных кислот. Янг, Котл (Stabilized relatively nonvolatile organic compositions containing bis (p-hydroxy aryl amides) of polybasic acids. Young David W., Cottle Delmer L.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2683132, 6.07.54

Смеси в-в, содержащие сравнительно нелетучие твердые органич. в-ва, способные подвергаться разрушению при окислении, стабилизуют прибавлением небольших кол-в противоокислителей — ди-(*п*-оксифениламидов) дикарбоновых к-т, общей ф-лы $R(CONHC_6H_4OH\text{-}n)_2$, где R — алкилен или алкенилен. В. У.

33654 П. Получение органически-замещенных силилфенолов. Фриш (Preparation of organosilylphenols. Frisch Kurt C.) [General Electric Co.]. Пат. США 2711417, 21.06.55

Реакцией в-ва общей ф-лы $R'_3SiOC_6H_4MgBr$ с в-вом общей ф-лы R_3SiX получают в-во общей ф-лы R'_3SiO-$C_6H_4SiR_3$, затем гидролизом триорганосилоксигруппы последнего получают органич.-замещ. силилфенол общей ф-лы $HOC_6H_4SiR_3$. В ф-лах R и R′ — одноатомные углеводородные радикалы, X — галоид. В. У.

33655 П. Моноалкилдиарилфосфорные эфиры. Гамрат, Крейвер (Monoalkyl diaryl phosphate esters. Gamrath Harry R., Craver John

К.) [Monsanto Chemical Co.]. Канад. пат. 495420, 18.08.53

Моноалкилдиарилфосфорные эфиры общей ф-лы $ROP(O)(OR')_2$, где R — C_{6-12}-алкил с разветвленной цепью, соединенный с атомом О через CH_2-группу, или алкоксиэтильная группа, в которой алкил содержит 4—12 атомов С, R' — C_6H_5 или $C_6H_4CH_3$, получают р-цией 1 моля первичного спирта ROH с 1 молем $POCl_3$ при 2—25°. Выделяющийся HCl отгоняют под вакуумом, а образующийся практически чистый моноалкилфосфорилдихлорид прибавляют к водн. р-ру ∼2 молей фенолята или крезолята Na при 0—25°. По указанному способу из 2-этилгексанола и C_6H_5ONa получают 2-этилгексилдифенилфосфат. К. М.

33656 П. Способ получения ***n-трет*-октиларилфосфорнокислого эфира. Ценфтман, Уитуэрт** (Verfahren zur Herstellung von *p*-tert. Octylarylphosphorsäureestern. Zenftman Henryk, Whiteworth Eduard) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Пат. ФРГ 906808, 18.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 28, 6302 (нем.)]

Способ получения указанных эфиров, общей ф-лы $(RO)(R'O)OPOC_6H_3(R'')C_8H_{17}$-(*n*), где R — алкил, содержащий до 3 атомов С, или его производные, содержащие оксигруппу или галоид; R' — H, алкил, включающий до 3 атомов С, или его оксипроизводное, имеющее ⩽2 OH-групп; R'' — любой алкил, находящийся в *n-трет*-октилзамещенном фенильном радикале, отличается тем, что насыщ. первичный спирт, имеющий ⩽3 атомов С, вводят в р-цию с *n-трет*-октиларилоксифосфорилдигалогенидом, который содержит в арильной группе только атомы С и H. 1 моль *n-трет*-октилфеноксифосфорилдихлорида (т. кип. 142°/0,8 *мм*) обрабатывают 2,2 молями CH_3OH при 65—70°. Получают смесь диметилмоно-*n-трет*-октилфенилфосфата и кислого метил-*n-трет*-октилфенилфосфата. При р-ции с C_2H_5OH получают смесь соответствующих диэтил- и этилпроизводных, при р-ции с $HOCH_2CH_2OH$ получают кислый β-хлорэтил-*n-трет*-октилфенилфосфат. Кислые эфиры являются такими же эмульгаторами, как и нейтр. эфиры. Н. П.

33657 П. 2-Хлор-3,5,7- и 3,6,8-антрахинонтрисульфокислоты. Куппе (Verfahren zur Herstellung von 2-Chlorantrachinon-3,5,7- und 2-chlorantrachinon-3,6,8-trisulfonsäure. Kuppe Karl) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 913771, 2106.54 [Chem Abstrs, 1955, **49**, № 10, 7002—7003 (англ.)]

2-Хлор-3,7- или 3,6-антрахинондисульфокислоты сульфируют при 130—200° в присутствии соли Hg (5—10% от веса антрахинондисульфокислоты) с ∼2—3-кратным избытком SO_3. Смесь 200 *г* сухой 100%-ной Na-соли 2-хлорантрахинондисульфокислоты и 400 *г* $H_2SO_4 \cdot H_2O$ измельчают при 200°, пока HCl (из небольшого кол-ва примеси NaCl) не выделится полностью. Смесь охлаждают до 100°, прибавляют 15 *г* $HgSO_4$ и 350 *г* 65%-ного олеума, нагревают 8 час. до 150—160°, смесь растворяют в 1,5 *л* воды, приливают 50 *г* HCl (*d* 1,16) вместе с 10%-ным водн. $NaClO_3$, причем темнокоричневая окраска р-ра переходит в желтую. Избыток $NaClO_3$ разлагают р-ром $NaHSO_3$, прибавляют 400 *г* NaCl; осаждается Na-соль 2-хлор-3,5-7-антрахинонтрисульфокислоты. Ее строение доказывают превращением в 1,3,6,7-тетрахлорантрахинон при действии хлора в момент выделения; т. пл. 210°. Na-Соль 2-хлор-3,6,8-антрахинонтрисульфокислоты получают аналогично из Na-соли 2-хлор-3,6-антрахинондисульфокислоты. В-ва являются полупродуктами для синтеза красителей. М. М.

33658 П. Способ производства окисей олефинов и катализатор для него. Вог, Аткинс (Process and catalyst for producing olefin oxides. Voge Hervey H., Atkins Leland T.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2680752, 8.06.54

При произ-ве окисей олефинов газообразную смесь олефина и O_2 при 150—400° пропускают над катализатором — металлич. Ag с добавкой Se, Te и соединений Se и Te в кол-ве 0,001—0,05% от веса Ag. Ю. Г.

33659 П. Гидрирование фурфурола. Старки, Бремнер (Hydrogenation of furfural. Starkey Frederick, Bremner John G. M.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Канад. пат. 500524, 9.03.54

Предложен способ непрерывного гидрирования фурфурола в жидкой фазе под давл. 50—400 *ати* в присутствии пористого Cu-катализатора. При этом в присутствии свежеприготовленного Cu-Al-катализатора при 120—200° или при 175—300° в присутствии состаренного Cu-Al-катализатора получают пентандиолы-1,2 и -1,5, а при 120—175° в присутствии состаренного Cu-Al-катализатора — фурфуриловый спирт. В. У.

33660 П. Производные 5-нитрофурана (5-Nitrofuran derivatives) [Eaton Laboratories Inc.]. Австрал. пат. 154051, 26.11.53

Производные фурана нитруют при помощи HNO_3, уд. веса ⩾1,42, в среде $(CH_3CO)_2O$; реакционную смесь (РС) разбавляют 1—3 объемами воды (охлаждая до или во время прибавления воды) и, не выделяя из РС промежуточный продукт (ПП) взаимодействия производного фурана с HNO_3, превращают ПП в производное 5-нитрофурана добавлением основания, образующего с CH_3COOH буферную систему. Рекомендуется доводить РС добавлением основания, напр. Na_3PO_4, до pH 1,79 — 4,66 (оптимально 3,7) при 25 — 60° (оптимально 55°) и поддерживать указанную т-ру до окончания превращения ПП в производное 5-нитрофурана. М. М.

33661 П. Способ нитрования производных фурана. Каймел, Колман, Стилман (Process of nitrating furan derivatives. Kimel Walter, Coleman John H., Stillman William B.) [The Norwich Pharmacal Co.]. Канад. пат. 508399, 21.12.54

Производные фурана нитруют прибавлением 1 ч. соответствующего производного (фурфурола, фурфурилпропионата) к смеси не менее 4 ч. $(CH_3CO)_2O$ (7,6 ч. в случае фурфурола и фурфурилпропионата) и 1—4 ч. конц. HNO_3 (1—2 ч. в указанных случаях); т-ру во время прибавления реагентов и всего течения р-ции поддерживают 0—50° (25—45°). Образующийся при этом промежуточный продукт нитрования превращают в производное нитрофурана разбавлением реакционной смеси 1—3 объемами ледяной воды и добавлением основания (Na_3PO_4) до pH 1,79—4,66 (3,7), образующего в присутствии CH_3COOH буферную систему. Во время прибавления основания и до конца превращения промежуточных продуктов нитрования в конечные продукты (5-нитрофурфуролдиацетат, 5-нитрофурфурилпропионат) поддерживают т-ру 25—60° (55°). И. Ш.

33662 П. 3-замещенные-3,4-дигидрокумарины и способ их получения. Коэн, Хит-Браун (3-Substituted-3:4-dihydrocoumarins and process for the manufacture thereof. Cohen Aaron, Heath-Brown B.) [Roche Products, Ltd]. Англ. пат. 701150, 16.12.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 5, 582 (англ.)]

Указанные в-ва получают обработкой 1-диалкиламинометил-2-нафтола щел. металлич. производными замещ. метана, общей ф-лы XCH_2Z, где X — карбалкокси-, карбобензилокси- или CN-группа, Z-карбалкоксигруппа. 1,2-$N(CH_3)_2CH_2C_{10}H_6OH$ и $CHNa(CO_2C_2H_5)_2$, реагируя в ксилоле при 100—110° в течение 10 час., образуют этиловый эфир 3,4-дигидро-5,6-бензкумарин-3-карбоновой к-ты, т. пл. 115—116°, выход 78%. Аналогично получают 3-циан-3,4-дигидро-5,6

бензкумарин, т. пл. 191°, выход 85%, а также 3-карбобензилокси-3,4-дигидро-5,6-бензкумарин, т. пл. 146—147°, выход 51%. Н. П.

33663 П. Способ получения 4-метил-7-ди-(β-оксиэтил)-аминокумарина. Вильямс, Фрейермут (Process of preparing 4-methyl-7-bis-(beta-hydroxyethyl)-amino coumarin. Williams William Wilson, Freyermuth Harlan Benjamin) [General Aniline and Film Corp.]. Пат. США 2680747, 8.06.54

4-метил-7-ди(β-оксиэтил)-аминокумарин получают конденсацией 1 моля 3-аминофенола с 2 молями окиси этилена и р-цией образовавшегося 3-диэтаноламинофенола с этиловым эфиром ацетоуксусной к-ты. Л. Г.

33664 П. Способ получения β-конидендрола. Эрдтман (Beta conidendrol and process for making the same. Erdtman Holger Gustaf Henrik) [Crown Zellerbach Corp.]. Пат. США 2680748, 8.06.54

β-Конидендрол - [γ - лактон - β - 1,2,3,4-тетрагидро-6,7-диокси-4-(3′,4′-диоксифенил) - 3 - оксиметилнафтойной-2-кислоты] получают нагреванием конидендрина-[γ-лактона α-1,2,3,4-тетрагидро-6-окси-7-метокси-4-(3′-метокси-4′-оксифенил) - 3-оксиметилнафтойной-2-кислоты] с солью амина. Л. Г.

33665 П. Соли 3,7-диаминодибензтиофендиоксид-2,8-дисульфокислоты с третичными аминами. Лонг, Цзан Сянь-мо (Tertiary amine salts of 3,7-diaminodibenzothiophenedioxide 2,8-disulfonic acid. Long Robert S., Tsang Sien Moo) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 504769, 3.08.54

Для выделения 3,7-диаминодибензтиофендиоксид-2,8-дисульфокислоты из ее смесей с другой органич. сульфокислотой (смесь сульфокислот получают в результате сульфирования смеси 3,7-диаминодибензтиофендиоксида с бензидином) добавляют к водн. р-ру смеси сульфокислот третичный амин (пиридин) в кол-ве, необходимом для образования моноаминосоли дисульфокислоты. Смесь выдерживают в условиях р-ции до окончания образования соли, кристаллы которой отделяют. И. Ш.

33666 П. Получение (окси-3-индол)-алкиламинов. Спитер (Preparation of (hydroxy-3-indole)-alkylamines. Speeter Merrill E.). [The Upjohn Co.]. Пат. США 2708197, 10.05.55

(Окси-3-индол)-алкиламины, индольный цикл которых несет в положении 2 низший алкил или Н, а в положении 3—заместитель — $CHR(CH_2)_nCH_2X$, где R — Н или низший алкил, $n = 0$ или 1, X — вторичная или третичная аминогруппа, получают дебензилированием с помощью дебензилирующего агента соответствующих (бензилокси-3-индол)-алкиламинов, несущих, кроме указанных заместителей, в положении 5 или 6 группу — OCHYZ, где Y и Z — фенил, галоидфенил, низший алкоксифенил или низший алкилфенил, Z может быть также атомом Н. И. Ш.

33667 П. Способ получения шестичленных гетероциклических соединений, содержащих в цикле один атом азота. Хог, Энгель (Verfahren zur Herstellung heterocyclischer, ein einziges Stickstoffatom im Ring enthaltender Sechsringverbindungen. Hoog Han, Engel Willam Frederik)[N. V. De Battaafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 890797, 21.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 23, 5177 (нем.)]

Указанные в-ва получают пропусканием смеси ненасыщ. алифатич. спирта, газообразного NH_3 и разбавителя над дегидратирующим и дегидрирующим катализатором, напр. Al_2O_3 с Cu и (или) Ni, Al_2O_3 с Cr, силикагель с Cu, Ni, ZnO или CdO. Через трубку, наполненную Al_2O_3 — Cu-катализатором (Al : Cu = = 40 : 10), при 400° и скорости пропускания 0,34 *кг* смеси на 1 *л* катализатора в 1 час пропускают смесь 1 моля аллилового спирта, 5 молей NH_3 и 0,75 моля N_2 при давл. 1 *ат*. Через 13 час. получают (в мол. %) 20 β-пиколина, 16,5 продукта, кипящего до 110°, 32 продукта с т. кип. 150—250°, нитрилы, а также другие гетероциклич. основания. На катализаторе оседает ~2,5 мол.% С, образовавшегося в результате разложения. Н. П.

33668 П. Производные альдегидов пиридинового ряда (Derivatives of pyridine aldehydes) [Raschig Ges. Dr. F.]. Англ. пат. 710201, 9.06.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 11, ii635 (англ.)]

Соединения общей ф-лы $RCH(OH)SO_3H$ (в ионной форме), где R — пиридил, получают при р-ции RCHO или кислой соли альдегида с SO_2 в воде или органич. р-рителе, или при р-ции бисульфитного производного указанного альдегида с минер. или органич. к-той. SO_2 пропускают в р-р 1 ч. 2-формилпиридина в 9 ч. воды. При охлаждении образуется, вероятно, окси-(пиридил-2)-метансульфокислота (выход 90%, т. пл. 210°). Получены окси-(пиридил-4)-, т. пл. 243°; окси-(пиридил-3)- и окси-(2-метилпиридил-6)-метансульфокислота, т. пл. 185°. Л. Г.

33669 П. Способ получения эфиров пиридинкарбоновых кислот (Procédé pour la production d'esters d'acides pyridinecarboxyliques) [Badische Anilin und Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1067397, 15.06.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 5, 961 (франц.)]

Пиридинкарбоновые к-ты нагревают некоторое время при 120—200° (возможно, в автоклаве) без добавления катализаторов с избытком одно- или многоатомных спиртов. О. С.

33670 П. Получение производных пиридиндикарбоновой-4,5 кислоты. Солзер, Хенекка (Manufacture of pyridine-4,5-dicarboxylic acid compounds. Salzer Walter, Henecka Hans) [Winthrop Chemical Co., Inc.]. Канад. пат. 495612, 25.08.53

2-Метил-3-алкоксипиридинкарбоновые-4,5 к-ты получают нитрованием 3-алкоксихинальдинкарбоновой-4 к-ты, восстановлением Вг-нитро-3-алкоксихинальдинкарбоновой-4 к-ты, окислением полученного амина в 2-метил-3-алкоксипиридинтрикарбоновую-4,5,6 к-ту и декарбоксилированием последней нагреванием. В частности, 2-метил-3-метоксипиридиндикарбоновую-4,5 к-ту получают обработкой 3-метоксихинальдин-4-карбоновой к-ты смесью HNO_3 и H_2SO_4, восстановлением нитросоединения Fe и окислением амина перманганатом в щел. среде с последующим декарбоксилированием полученной 2-метил-3-метоксипиридинтрикарбоновой-4,5,6 к-ты нагреванием при т-ре >100° в присутствии разбавителя (кипячением с уксусным ангидридом). К. М.

33671 П. 4-Метилкарбостирилы. Исодзима (4-Methylcarbostyrils. Isojima Toshizo) [Shionogi Drug Manufg. Co.]. Япон. пат. 5023, 2.10.53 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 10, 7006 (англ.)]

10 ч. $C_6H_5NHCOCH_2COCH_3$ и 36 ч. конц. H_2SO_4 нагревают 10 мин. при 90—100°, продукт промывают водой и нейтрализуют NaOH. Получают 4-метилкарбостирил, т. пл. 223° (из сп.), выход 82%. 10 ч. *о*-$CH_3C_6H_4NHCOCH_2COCH_3$ и 27 ч. конц. H_2SO_4 нагревают 10 мин. при 120—130°. Получают 4,8-диметилкарбостирил, т. пл. 217—218°, выход 88%. М. М.

33672 П. Метод рацемизации 1-(*п*-метоксибензил)-2 - метил - 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 - октагидроизохинолина. Бросси (Racemization procedure for 1-(p-methoxybenzyl)-2-methyl-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-octahydroisoquinoline. Brossi Arnold) [Hoffmann La Roche Inc.]. Пат. США 2714107, 26.07.55

Способ рацемизации оптически активного 1-(*п*-метоксибензил)-2-метил-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 - октагидроизохинолина состоит в окислении его с помощью H_2O_2. Обработкой образующейся смеси оптически активного 1-(*п*-метоксибензил)-2-метил-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-октагидро-

изохинолин-N-оксида и оптически неактивного 2-(N-метилоксиаминоэтил)-4-метокси-3,4,5,6-тетрагидростильбена р-ром гидроокиси щел. металла при повышенной т-ре получают оптически неактивный 2-(N-метилоксиаминоэтил)-3,4,5,6-тетрагидростильбен, который очищают перегонкой в вакууме. И. Ш.

33673 П. Производство моногалоидированных диоксанов-1,3 (Monohalogenated 1,3-dioxanes and process for their manufacture) [Boehringer und Soehne Ges. C. F.]. Англ. пат. 707193, 14.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 11, ii648 (англ.)]

Моногалоидированные диоксаны-1,3, содержащие при $C_{(5)}$ атом галоида, при $C_{(4)}$ несущие R′ (R′— арил или замещ. арил) и при $C_{(2)}$ имеющие R″ и R‴ (R″ и R‴— H, алкил, арил, аралкил, алициклич. или гетероциклич. радикал, причем радикал может иметь заместители или образовывать цикл с атомом C диоксанового кольца) получают р-цией галоидгидрина общей ф-лы $HOCHR'CHXCH_2OH$ (X — галоид) с в-вами общей ф-лы R″COR‴, причем R″ и R‴ могут образовывать цикл с атомом C карбонильной группы. Встряхиванием р-ра $HOCH(C_6H_5)CHBrCH_2OH$ в сухом ацетоне с безводн. $CuSO_4$ в течение 3 дней получают 5-бром-2,2-диметил-6-фенилдиоксан-1,3, т. пл. 55—56°. Также получены 5-бром-2,6-дифенил- (т. пл. 86—87°), 5-бром-2,2-диметил-6-*n*-нитрофенил- (т. пл. 99°) и 5-бром-6-фенилдиоксан-1,3, масло, т. кип. 129°/3,5 *мм*. Л. Г.

33674 П. Производное пиперазина. Бун, Джонс (Piperazine derivative. Boon Wm. R., Jones Wm. G. M.) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 689598, 1.04.53 [Chem. Abstrs 1954, 48, № 12, 7065 (англ.)]

1-Метил-4-диэтилкарбамоилпиперазин получают из N-метилпиперазина и диэтиламина, причем одно из указанных соединений берут в виде арилового эфира его N-карбоновой к-ты для устранения необходимости получения промежуточного жидкого карбамоилгалогенида. Небольшие кол-ва минер. к-т ускоряют р-цию. 10 *г* N-метилпиперазина нагревают 8 час. при 200° с 19 *г* $(C_2H_5)_2NCOOC_6H_5$ [получен из $(C_6H_5)_2CO_3$ и диэтиламина], реакционную смесь упаривают в вакууме при 100°, остаток растворяют в $CHCl_3$, насыщают сухим HCl и фильтруют. Упариванием фильтрата выделяют 1-метил-4-диэтилкарбамоилпиперазин, т. пл. 148—150°, который также может быть получен нагреванием 2,15 *г* фенилового эфира 1-метилпиперазин-4-карбоновой к-ты [т. пл. 84°, приготовлена из N-метилпиперазина и $(C_6H_5)_2CO_3$], 10 *г* диэтиламина, 1 *г* хлоргидрата диэтиламина нагреванием в течение 6 час. при 230°. Продукт выделяют, как описано выше. Л. Г.

33675 П. Способ получения 1-фенил-2,3-диалкил-4-формилпиразолонов-5. Димрот, Рабальд (Verfahren zur Herstellung von 1-Phenyl-2,3-dialkyl-4-formyl-5-pyrazolenen. Dimroth Hermann, Rabald Erich) [C. F. Boehringer und Söhne G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 900577, 28.12.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 8, 1842 (нем.)]

1-фенил-2,3-диалкил-4-формилпиразолоны-5, напр., 1-фенил-2,3-диметил-4-формилпиразолон-5 (выход 90%, т. пл. 161°) получают р-цией 1-фенил-2,3-диметилпиразолона-5 с метилформанилидом в смеси C_6H_6 и $CHCl_3$, в которую при 20° вводят $COCl_2$. В. У.

33676 П. Производные пиримидина. Гринхалш, Васей (Pyrimidine derivatives. Greenhalgh N., Vasey C. H.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 711618, 7.07.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 12, ii779 (англ.)]

Новые гексагидропиримидиндионы-4,6, несущие фенил или алкил, имеющий ⩽3 атомов C при $C_{(5)}$, атом H или алкил, включающий ⩽ 4 атомов C, при $N_{(1)}$, и алкил, содержащий ⩽ 2 атомов C, при $C_{(2)}$, получают восстановлением соответствующих тетрагидросоединений, имеющих двойную связь между $C_{(2)}$ и $N_{(1)}$. 5-Фенил-2,5-диэтилтетрагидропиримидиндион-4,6 гидрируют с PtO_2 в CH_3COOH до смеси стереоизомерных 5-фенил-2,5-диэтилгексагидропиримидиндионов-4,6, т. пл. 280—281° и 265—266°. Аналогично, но с применением скелетного Ni-катализатора (обычного или марки W-5) получают следующие производные гексагидропиримидиндиона-4,6: 5-фенил-2,5-диметил-, т. пл. 302—304°; 5-фенил-5-метил-2-этил-, т-ра плавления стереоизомеров 302 и 245°; 5-фенил-2-метил-5-*н*-пропил-, т. пл. 296—297°; 5-фенил-1,2-диметил-5-этил-, т. пл. 193°; 5-фенил-2-метил-1,5-диэтилгексагидропиримидиндион-4,6, т. пл. 168—169°. Л. Г.

33677 П. Производные пиримидина. Эйнли, Бертуэлл, Керд, Керд (Pyrimidine derivatives. Ainley Arthur D., Birtwell Stanley, Curd Francis H. S., Curd Muriel Ruth) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Канад. пат. 494263, 7.07.53

Производные пиримидина общей ф-лы [N=C(Y)CH==C(Z)N=C(X)]RA, где R — алкил, из X, Y и Z; один — алкиламиногруппа, содержащая ⩽5 атомов C, другой — галоид или группа SR′ (R′— остаток углеводорода), третий — H, алкил, включающий ⩽5 атомов C, или первичная амино- или алкиламиногруппа, имеющая ⩽5 атомов C, A — анион, получают р-цией в-ва ф-лы RA, образующего четвертичные соли, с в-вом общей ф-лы N=C(Y)CH=C(Z)N=C(X). Получены 1-иодметилат 4-хлор-2-метиламино-6-метилпиримидина и 1-иодметилат 4-хлор-2-метиламино-6-этилпиримидина. Н. С.

33678 П. Фталимидопиримидины и способ их производства. Мейхан, Терк (Phthalimido pyrimidines and method for their production. Mahan John E., Turk Stanley D.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2688619, 7.09.54

Фталимидопиримидины общей ф-лы N=C(R)N==C(R)C(R)=CNC(=O)ZCO (I) получают р-цией при т-ре >130° аминопиримидина общей ф-лы N=C(R)C(R)==C(R)NCR (один из R — NH_2, другие R —H, NH_2, галоид, или алкил, содержащий ⩽12 атомов C, при условии, что общее число атомов C в алкилах ⩽20) с фталевым ангидридом или его производными общей ф-лы OC(=O)ZCO (Z — незамещ. или замещ. *о*-фенилен, дигидро-, тетрагидро- или гексагидро-*о*-фенилен, заместителями в которых могут быть галоид, нитро-, окси-, алкоксигруппа или алкилы, причем общее кол-во атомов C в алкилах должно быть ⩽12) в присутствии инертного органич. р-рителя, имеющего т. кип. >130°, при давлении, близком к атмосферному, в течение времени, достаточного для протекания р-ции и удаления образующейся воды. Патентуются в-ва ф-лы I, где R — H или CH_3: *Z* — *о*-фенилен, гидрированный, хлорированный или нитрованный *о*-фенилен. Н. П.

33679 П. Способ получения производных гидразина (Menetelmä hydratsiiniyhdisteiden valmistamiseksi) [Ciba A.-G.]. Фин. пат. 27388, 10.12.54

Производные гидразина получают р-цией с гидразином в-ва, содержащего пиридазиновый цикл и имеющего аминогруппу хотя бы при одном из атомов C, находящихся рядом с атомами N, входящими в цикл. М. Т

33680 П. Способ получения 5-аминоурацилсульфокислоты-4. Фишер, Рох, Нёйман (Verfahren zur Herstellung von 5-Aminouracil-sulfonsäure-(4). Fischer Franz Gottwalt, Roch Josef, Neumann Wilhelm Paul). Пат. ФРГ 927631, 12.05.55

5-Аминоурацилсульфокислоту-4 (I) получают р-цией 5-нитроурацила с водорастворимым гидросульфитом (дитионитом) в щел. (лучше сильнощел.) среде. К р-ру 31,4 *г* нитроурацила в 200 *мл* 3 н. NaOH при размешивании постепенно прибавляют 95—100 *г* технич. безводн. Na-гидросульфита и ~200 *мл* 3 н. NaOH при т-ре ~30°, поддерживая щел. р-цию и восстановительную среду, нагревают до 50°, фильтруют и нейтр-цией фильтрата CH_3COOH выделяют Na-соль I, которую обработкой 5 н. HCl переводят в I, выход 85—90%, т. разл. ~280° (в Cu-блоке, нагретом до 270°), применяемую в качестве промежуточного продукта. В. У.

33681 П. Метод производства соединений ряда хиназолина.Ислер, Хюни (Process for the manufacture of quinazoline compounds. Isler Hans, Hüni Albrecht) [Ciba Pharmaceutical Products, Inc.]. Пат. США 2710295, 7.06.55

Производные хиназолина получают нагреванием 2,4-дихлорхиназолина с первичным алифатич. амином (аминогруппа последнего находится у алкиленового радикала, связанного также с третичной аминогруппой; углеродная цепь алкиленового радикала может прерываться атомом O или S) и с одним из ариламинов, 2-аминотиазолов или 2-аминоимидазолов. И. Ш.

33682 П. Способ получения 2-аминопентиазолина или его солей. Шёберль (Verfahren zur Herstellung von 2-Amino-penthiazolin oder seinen Salzen. Schöberl Alfons). Пат. ФРГ 928710, 10.06.55

2-Аминопентиазолин (I) или его соли получают: а) р-цией р-ра γ-роданпропиламина (II) или его солей при 20° или при нагревании со слабощел. соединениями (напр., карбонатами или цианидами щел. металлов) или б) р-цией гомоцистамина или его солей с цианидами щел. металлов при тех же т-рах, после чего полученный I переводят в соль. Р-р 2 *г* бромгидрата II и 4 *г* KCN в 200 *мл* воды выдерживают 1,5 часа при 20°, подкисляют HBr, упаривают досуха, извлекают спиртом и осаждают эфиром бромгидрат I, выход ~100%, т. пл. 145—146° (из сп.); р-р бромгидрата II можно получить непосредственно перед обработкой (из бромгидрата γ-бромпропиламина и KSCN). Р-р 3,7 *г* бромгидрата гомоцистамина и 3,7 *г* KCN в 200 *мл* воды выдерживают 1 час при 20°, прибавлением р-ра $HgCl_2$ до нейтр. р-ции осаждают и через несколько часов отфильтровывают меркаптид гомоцистеамина, пропусканием H_2S осаждают HgS, фильтрат упаривают досуха и извлекают спиртом бромгидрат I, который применяют в качестве промежуточного продукта для лекарственных в-в, красителей и т. п. В. У.

33683 П. N-(2-Тиазолил)-2-оксипиридин-5-сульфамиды. Смит (N-(2-thiazolyl)-2-hydroxypyridine-5-sulfonamides. Smith James M., Jr) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 503033, 25.05.54

Соединения общей ф-лы $HOC{=}NCH{=}C(SO_2NHR)CH{=}CH$ и их соли, где R — тиазолил или изотиазолил, содержащий ⩾1 заместителя (алкил, арил, аралкил, алкарил, ацил или карбоксил), напр. N-(2-тиазолил)-2-оксипиридин-5-сульфамид, получают нагреванием в-в общей ф-лы $XC{=}NCH{=}C(SO_2NHR)CH{=}CH$, где X — галоид, с водн. р-ром щелочи. Патентуются в-ва общей ф-лы $ZC{=}NCH{=}C(SO_2NHR)CH{=}CH$, где Z — галоид или OH. Н. П.

33684 П. Способ получения 2-диалкиламинотиазолин-2-онов-4. Шуберт (Verfahren zur Herstellung von 2-Dialkylamino-thiazol-2-in-4-onen. Schubert Heinz) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius and Brüning.]. Пат. ФРГ 930563, 18.07.55

2-Диалкиламинотиазолин-2-оны-4 (I) общей ф-лы $SCH_2CON{=}CNR_2$ получают конденсацией тиогликолевой к-ты или ее функциональных производных (напр., амидов или эфиров) общей ф-лы $HSCH_2COR'$ (II) с диалкилцианамидами общей ф-лы R_2NCN (R — одинаковые или различные, а также непосредственно или связанные через O или S алкилы; R′— OH, NH_2 или O-алкил) в присутствии основных в-в, в особенности третичных аминов, напр. пиридина или триэтиламина. Образующиеся в первой стадии р-ции N,N′-диалкилпсевдотиогидантоиновые к-ты общей ф-лы $R_2NC(NH)SCH_2COR'$ выделяют и циклизуют нагреванием (также и в р-рителе) до I; эта циклизация может быть проведена без выделения их из р-ра путем проведения р-ции при более высокой т-ре. К смеси 13,8 *г* 96%-ной II (R′— OH) и 14,7 *г* диэтилцианамида приливают по каплям 16,7 *г* триэтиламина и нагревают 1 час при 100°, причем смесь разделяется на 2 слоя; нижний слой обрабатывают эфиром и сушат над H_2SO_4, а затем над P_2O_5; выделяют I (R — этил), выход 84,8%. Аналогично из II (R — OH) и соответствующих цианамидов получены следующие I (указаны R_2 или NR_2, выход в % и т. пл.): диаллил, 43, —; ди-*н*-бутил, 47,9 —; N-пиперидил, 89,6, 90—91 (из эф.); N-морфолил, 96, 196,5. I применяют в качестве промежуточных продуктов для красителей, фотографич. сенсибилизаторов и лекарственных в-в. В. У.

33685 П. Способ получения аминонитротиазолов. Хаббард, Стели (Process for the preparation of aminonitrothiazoles. Hubbard H. L., Stehly G. W.) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. пат. 707599, 21.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 11, ii635—ii636 (англ.)]

Ациламидотиазолы нитруют смесью HNO_3 и H_2SO_4 таким образом, что не остается или почти не остается непрореагировавшей HNO_3. Смесь разбавляют водой до конц-ии H_2SO_4 ⩽50 вес.% и кипятят для гидролиза продукта р-ции в нитроаминотиазол. В 100%-ную H_2SO_4 постепенно вводят 2-ацетиламинотиазол при 0°—15°, потом добавляют 95%-ную дымящую HNO_3 при 5—10°, смесь нагревают при 30°, разбавляют водой, кипятят и обрабатывают CH_3COONa; выход 2-амино-5-нитротиазола 65%, т. пл. 197—198°. 2-ацетиламинотиазол может быть заменен 2-пропиониламино- или 2-бензоиламинотиазолом. Получен также 2-нитро-5-аминотиазол. Я. К.

33686 П. 4-Метил-5-тиазолилэтилтиоуксусная кислота и ее этиловый эфир. Яматоя (4-Methyl-5-thiazolylethylthio)acetic acid or its ethyl ester. Yamatoya Saburo) [Takeda Pharmaceutical Industries Co.]. Япон. пат. 3478, 22.07.53 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 6, 4028 (англ.)]

1 *г* NaOH в 20 *мл* CH_3OH и 10 *мл* воды насыщают H_2S, полученный р-р NaSH встряхивают 7 час. с 5 *г* 2-(4-метилтиазолил-5)-этилбромида, смесь кипятят 4 часа, отгоняют CH_3OH, остаток обрабатывают 25 *мл* 1 н. NaOH, удаляют маслянистый побочный продукт, р-р подкисляют минер. к-той и извлекают органич. р-рителем. Перегонкой экстракта выделяют 1,8 *г* 2-(4-метилтиазолил-5)-этилмеркаптана (I), т. кип. 90—92°/3 *мм*. 1 *г* I в 6,5 *мл* 1 н. NaOH обрабатывают 0,6 *г* $ClCH_2COOH$ в 6,5 *мл* 1 н. NaOH, р-р подкисляют 7 *мл* 1 н. HCl и продукт перекристаллизовывают из спирта, получают 1,2 *г* 2-(4-метилтиазолил-5)-этилтиоуксусной к-ты, т. пл. 108°; ее этиловый эфир имеет т. кип. 160—162°/3 *мм*. В. У.

33687 П. Пылевидный катализатор дегидрирования. Манди (Powdered catalyst dehydrogenation. Munday John C.) [Standard Oil Development Co.] Канад. пат. 504338, 13.07.54

Для дегидрирования моноолефинов в диолефины (напр. бутилена в бутадиен) пылевидный катализатор суспендируют в газообразном моноолефине и пропускают нагретую суспензию снизу вверх через реакционную зону при 595—705° и времени контакта 0,01—5 сек. Продукты р-ции быстро охлаждают введением хладагента. Приведена технологич. схема. Ю. Г.

33688 П. Способ регенерации катализатора. Хаймел (Catalyst recovery process. Himel Chester M.) [Richfield Oil Corp.]. Пат. США 2680757, 8.06.54

Способ выделения катализатора (К) из продуктов р-ции (ПР) жидкофазного окисления воздухом ксилолов в присутствии К (растворимой в ПР соли Co, Mn или Ce) до толуиловых к-т состоит в нагревании ПР, насыщ. водой, в присутствии не содержащего O_2 газа при 120—200° до осаждения К. Ю. Г.

См. также: 32114, 32342, 32372, 32379, 32394, 32444, 32477, 32545, 32546

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

33689. Развитие производства красителей и их применение. Раммер (Die Entwicklung der Farbstoffe und deren Verwendung. Rammer Helmut), Melliand Textilber., 1955, **36**, № 3, 267—269 (нем.)

Обзор. П. М.

33690. Очистка азокрасителей, содержащих сульфогруппы. Иидзима (スルホン酸基を有するアゾ染料の精製. 飯島俊郎), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1955, **13**, № 4, 179—183 (япон.)

Обзор. Библ. 51 назв. Н. М.

33691 П. Азокрасители, их получение и применение (Colorants azoiques, leur préparation et leur emploi) [Ciba Soc. An.]. Франц. пат. 1066405, 4.06.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 4, 715 (франц.)]

Для получения азокрасителей сочетают в одну или несколько стадий диазосоединения с азосоставляющими, причем в качестве диазосоставляющей применяют 4-аминостильбен-2,2′-дисульфокислоту, не содержащую заместителей в положении 4′ или замещенную в этом положении галоидом, предпочтительно Cl, напр., 4-амино-4′-хлорстильбен-2,2′-дисульфокислоту. В случае надобности полученные красители обрабатывают отдающими металл в-вами. О. С.

33692 П. Моноазокрасители. Концетти (Monoazo dyestuffs. Conzetti Achilles) [J.R. Geigy A.-G.]. Пат. США 2714103, 26.07.55

OH N=N—C_6H_4-o-SO_2OR; NH_2; HO_3S (I)

Патентуется моноазокраситель общей ф-лы (I) где R — бензольный радикал, не содержащий групп, способствующих растворению в воде. В. У.

33693 П. Способ получения моноазокрасителей. Флейшхауэр, Кортен (Verfahren zur Herstellung von Monoazofarbstoffen. Fleischhauer Richard, Korten Ernst) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 912843, 3.06.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 2, 1334—1335 (англ.)]

Моноазокрасители, пригодные для крашения шерсти, получают сочетанием диазотированного амина общей ф-лы $H_2N — C_6H_4 — NRR'$ (R — арил, аралкил, циклоалкил или алкил меньше чем с 10 атомами C; R′— остаток алифатич. или циклоалифатич. карбоновой к-ты не меньше чем с 6 атомами C и не содержащий ароматич. остатка; R и R′ вместе содержат не меньше 12 атомов C) с пери-ациламинонафтолдисульфокислотой, у которой ацил является производным галоидалкилкарбоновой к-ты. Диазотируют 34,4 ч. 4-[бутил-(циклогексилгексаноил)-амино]-анилина, а затем сочетают с 39,6 ч. 1-(хлорацетамидо)-8-нафтол-4,6-дисульфокислоты (I) в содовой среде и получают красный порошок, растворимый в воде и окрашивающий шерсть в прочный синевато-красный цвет. Красители из I и диазотированного 4-[циклогексил-(лауроил)- или -(деканоил)- или -(циклогексилпропионил)-амино]-анилина окрашивают шерсть в красный цвет. Синевато-красные красители для шерсти получают сочетанием диазотированного 2-метил-5-[бензил-(деканоил)-амино]-анилина с I или 1-(2-хлорпропиониламино)-или 1-(бромацетамидо)-8-нафтол-4,6-дисульфокислотой или 1-(хлорацетамидо)-8-нафтол-3,6-дисульфокислотой. В. У.

33694 П. Моноазокрасители и их получение (Colorants mono-azoiques et leur préparation) [Sandoz Soc. An.]. Франц. пат. 1076023, 21.10.54 [Teintex, 1955, **20**, № 5, 393 (франц.)]

Моноазокрасители общей ф-лы *o*-R‴-*n*-N(R″)(CH_2-CH_2CN) — C_6H_3— N = N — C_6H_3-*o*-COOR′-*n*-NO_2 (R′ и R″— алкил, оксиалкил или алкоксиалкил; R‴— H, галоид, алкил или алкоксил) окрашивают ацетилцеллюлозные, полиамидные и полиэфирные волокна в оранжевые до яркокрасных тона, прочные к свету, стирке, возгонке и действию обесцвечивающих газов. Ю. В.

33695 П. Моноазокрасители и способ их получения (Colorants monoazoiques et leur préparation) [Sandoz Soc. An.]. Франц. пат. 1062378, 21.04. 54; 1062737, 27.04.54 [Teintex, 1955, **20**, № 1, 37—38 (франц.)]

Патентуются моноазокрасители общей ф-лы 2-бром-4-нитро-(R-азо)-бензол (R — остаток третичного амина бензольного ряда, N-атом которого соединен с 1 или 2 цианалкильными группами; бензольное ядро может содержать другие не способствующие растворению группы) (пат. 1062378) и моноазокрасители общей ф-лы R — N = N — R′ (R — фенил или нафтил, который не содержит способствующих растворению групп, но может содержать другие заместители; R′— остаток третичного амина бензольного ряда, который не содержит способствующих растворению групп, но содержит по крайней мере 1 атом галоида в ядре и 1 или 2 цианалкильные группы, связанные с N-атомом) (пат. 1062737). Эти красители окрашивают ацетатный шелк, изделия из полиамидов и полиэфиров в цвета от оранжевого до красного (пат. 1062737) и от красного до коричневого (пат. 1062378). Они очень прочны к свету, стирке, возгонке и действию обесцвечивающих газов. О. С.

33696 П. Способ получения кислотных моноазокрасителей. Фриш, Верли (Verfahren zur Herstellung saurer Monoazofarbstoffe. Frisch Franz, Wehrli Walter) [Sandoz A.-G.]. Пат. ФРГ 888901, 7.09.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 221—222 (нем.)]

Кислотные моноазокрасители (МА) получают диазотированием амина общей ф-лы $H_2N — C_6H_4 — R$ (R — алкил C_{4-5} с прямой или разветвленной цепью) и сочетанием диазотированного амина с 8-ациламино-1-нафтол-3,5- или 3,6-дисульфокислотой (ацил — остаток одноядерной ароматич., арилокси-, аралкилокси-, алкилокси-, циклоалкилоксикарбоновой к-ты, или замещ. хлором, алкоксигруппой, одноядерными арилом или арилоксигруппой остаток алкилкарбоновой

к-ты). Приведены МА: а) 4-*n*-бутиланилин→8-(2′,4′-дихлорбензоиламино) - 1 - нафтол-3,5-дисульфокислота окрашивает шерсть (А), шелк (Б) и полиамидные волокна (В) в яркий синевато-красный цвет; б) 4-*трет*-амиланилин (I) →8-бензоиламино-1-нафтол-3,6-дисульфокислота, А, Б и В в яркокрасный; в) I →8-фенилацетиламино-1-нафтол-3, 6-дисульфокислота, А, Б и В в яркокрасный; г) I→ 8-феноксиацетиламино-1-нафтол-3,5-дисульфокислота, А, Б и В в яркокрасный; д) I → 8-карбэтоксиамино-1-нафтол-3,6 дисульфокислота, А, Б и В в яркий синекрасный; е) I → 8-ацетамино-1-нафтол-3,6-дисульфокислота, А, Б и В в яркокрасный. Сочетание проводят при 0—5° в присутствии избытка $NaHCO_3$. МА окрашивают из нейтр. или слабокислой бани и окраски обладают хорошими прочностями к свету и в особенности к мокрым обработкам. В. У.

33697 П. Моноазосоединения, содержащие компоненту тиазолонцианинового красителя. Томпсон (Monoazo compounds containing a thiazolone cyanine dye component. Thompson Thomas R.) [General Aniline and Film Corp.]. Канад. пат. 502610, 18.05.54

Предложены азокрасители общей ф-лы: [R — N = = N — C=C(OH) — N(R′) — C(S) = CH — C (R″) = = (CH — CH)$_{n-1}$= NR″]*x*, где (R — остаток диазосоставляющей; R′— алкил, аллил, арил или аралкил-группы; R″— алкил или аралкил; R‴— остаток гетероциклич. N-содержащего ядра, характерного для цианиновых красителей; *x* — анион к-ты; *n*=1 или 2). В частности, приведены следующие красители (содержащие одинаковые R′=фенил, R″=этил, *x*=Br, *n*=1), у которых: а) R=*o*-$CH_3O—C_6H_4$, R‴=*o*-C_6H_4— S—; б) R=*n*-$HO_3S — C_6H_4$, R‴=2,5-(—Se—)(CH_3O)— C_6H_4; в) R‴=*n*-$CH_3—C_6H_4$, R‴=2,4-[—C(CH_3)$_2$—](CH_3)—C_6H_4. В. И.

33698 П. Дисазокрасители (Disazo dyestuffs) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Англ. пат. 713217, 4.08.54 [Paint, Oil and Colour J., 1954, **126**, № 2919, 694 (англ.)]

[RN=N–C₆H₃(NHCOCH₂OH)–NH–]₂CO (I)

Патентуются желтые дисазокрасители общей ф-лы (I), где R — остаток бензольной или нафталиновой диазосоставляющей. В. У.

33699 П. Растворимые в воде хромсодержащие азокрасители. Пфицнер, Кауфман (Water-soluble chromium-containing azo dyestuffs. Pfitzner Helmut, Kaufmann Otto) [Badische Anilin und Soda-Fabrik, A.-G.]. Пат. США 2708193, 10.05.55

Патентуются Cr-содержащие красители, имеющие у каждого атома Cr внутреннего комплекса одну молекулу *o,o*′-диокси- или *o*-карбокси-*o*′-окси-моноазокрасителя, не содержащего сульфогрупп, и одну молекулу другого связанного внутренней комплексной связью соединения, являющегося моно- или дисульфамидом, сульфанилидом, сульфотолиламидом или сульфо-ди-(оксиэтил)-амидом салициловой к-ты. В. У.

33700 П. Диазоаминопроизводные, их получение и применение. Птикола, Сюро (Nouveaux dérivés diazoaminés, procédé pour les fabriquer et leurs applications. Petitcolas Pierre, Sureau Robert) [Cie Fse des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1058960, 22.03.54 [Teintex, 1954, **19**, № 12, 942 (франц.)]

Диазоаминопроизводные общей ф-лы [*o*-(COOM)—C_6H_4— NR′— N = N—]$_n$R (R — остаток ароматич. амина или амина, ведущего себя при диазотировании как ароматич. амин; R′— алкил, содержащий по крайней мере одну сообщающую растворимость группу, напр. OH, OCH_3, COOM, —SO_3M, —OSO_2M, —OPO_3M и —OPO_2M_2, за исключением групп CH_2CH_2OH и CH_2COOM; *n* — 1 или 2, M — одновалентный металл или его эквивалент; кроме того, бензольное ядро C_6H_4 может содержать еще галоид, алкил или алкоксил) в смеси с азосоставляющими могут быть применены для получения нерастворимых азокрасителей на волокне. Помимо этого, большое кол-во этих производных, в особенности полученных из ароматич. моно- или диаминов с ясно выраженным основным характером, напр., хлоранилинов, толуидинов, крезидинов, анизидинов, которые могут содержать галоид, моноацилированных парадиаминов, которые могут содержать галоид, алкил- или алкоксигруппы, бензидина и дианизидина, способны быстро расщепляться при запаривании в нейтр. среде. Это свойство представляет большой интерес для печатания тканей из природных и искусственных целлюлозных волокон в красный, фиолетовый и коричневый цвета. О. С.

33701 П. Способ получения антидиазотатов. Зейденфаден, Фишер, Томе (Verfahren zur Herstellung von Antidiazotaten. Seidenfaden Wilhelm, Fischer Ernst, Thomae Hans) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 910541, 3.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 220 (нем.)]

Антидиазотаты получают обработкой гидроокисями щел. металлов диазосоединений, полученных из аминов общей ф-лы $H_2N — C_6H_4— SO_2NRR'$ (R — алкил или циклоалкил; R′— H, алкил или циклоалкил; причем атомы H фенилена могут быть замещены алкилом, алкоксилом или галоидом). Диазотируют диэтиламид 2-метоксианилин-5-сульфокислоты, смешивают полученный р-р *син*-диазония с KOH, нагревают до 125° и получают соответствующий антидиазотат. Аналогично получены K-антидиазотаты из: диэтиламида метаниловой к-ты, диметиламида и диэтиламида 2-хлоранилин-5-сульфокислоты, диэтиламида 4-хлоранилин-5-сульфокислоты, диметиламида 2-метиланилин-5-сульфокислоты, *н*-бутиламида-I (I есть 2,5-диметоксианилин-4-сульфокислота), диэтиламида-I, диизобутиламида-I, ди-*н*-пропиламида-I, N-метилциклогексиламида-I, N-этилциклогексиламида-I и ди-*н*-бутиламида-I, ди-*н*-бутиламида 2-метоксианилин-5-сульфокислоты и ди-*н*-бутиламида 2-метоксианилин-4-сульфокислоты. В. У.

33702 П. Получение светопрочных азопигментов. Пауэлл (Production of a light-fast azoic pigment. Powell Maurice G.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 508506, 28.12.54

Пигментный азокраситель из 1 моля бисдиазотированного дианизидина и 2 молей *o*-фенетидида 2-окси-3-нафтойной к-ты нагревают в водн. среде выше 100°, но ниже т-ры разложения пигмента; при этом пигмент превращается в физ. форму, обладающую значительно повышенной светопрочностью и рентгенограммой, имеющей линии максим. и близкой к максим. интенсивности, отвечающие межплоскостным расстояниям 13,3 и 3,24 (3,34) А, соответственно. В частности, описано: нагревание пигмента в водн. среде при 105—200° под давлением или в солевом р-ре при т-ре выше 100° при нормальном давлении, или в кислой среде в аппарате из нежелезного и некорродирующегося материала. В. У.

К реф. 33703

[R–OC–NH– (антрахинон) –NHOC–]₂R′ (I)

33703 П. Антрахиноновые кубовые красители. Мёргели (Anthraquinone vat dyestuffs. Moergeli Eduard) [Ciba Ltd.]. Пат. США 2705718, 5.04.55

Антрахиноновые кубовые красители общей ф-лы

(I), где R = 1) 2-FC_6H_4; 2) 2-F-4-ClC_6H_3 или 3) 2-F-5-ClC_6H_3; R′— ароматич. карбоциклич. радикал. Ю. В.

33704 П. Способ получения антрахиноновых кубовых красителей и их применение (Procédé de préparation de nouveaux colorants de cuves de la série de l'anthraquinone, colorants obtenus et leurs emplois dans l'industrie) [Ciba A.-G.]. Франц. пат. 1068475, 23.06.54 [Teintex, 1955, **20**, № 3, 225 (франц.)]

Триантримиды, иминогруппы которых находятся в положениях 1,4 среднего антрахинонового скелета и только один боковой антрахиноновой радикал связан с акридоновым ядром, иминогруппа которого находится в пара-положении к иминогруппе этого радикала, обрабатывают в-вами, вызывающими образование карбазолового цикла. Среди исходных продуктов для синтеза указаны в-ва общей ф-лы (I) (R — атомы, необходимые для образования бензольного или нафталинового ядра). Эти красители окрашивают шерсть, шелк, целлюлозные (природные и искусственные), полиамидные и полиуретановые волокна в прочные оливково-зеленые, черные и коричневые тона. Ю. В.

33705 П. 4-(х-Сульфамиланилино)-1,х-диокси-5 (или 8)-аминоантрахиноны. Хёфл, Рандалл, Ренфру (4-(x-Sulfamylanilino)-1, x-dihydroxy-5(or 8)-aminoanthraquinones. Hoefle Milton L., Randall David I., Renfrew Edgar E.) [General Aniline and Film Corp.]. Пат. США 2704292, 15.03.55

Красители общей ф-лы (I), в которой один R — OH, другой R — аминогруппа; R′— H, низший оксиалкил или низший цианалкил; R″— низший оксиалкил или низший цианалкил; R‴—H или низший алкил. В. У.

33706 П. Кислотные красители антрахинонового ряда. Альмен, Эггенбергер (Acid dyestuffs of the anthraquinone series. Allmen Samuel von, Eggenberger Hans) [Sandoz A.-G.]. Канад. пат. 508200, 14.12.54

Кислотные антрахиноновые красители общей ф-лы (I) (R и R′— H или галоид; R″— H или алкил; R‴— остаток гидрированного ядра; в этом ядре атом водорода замещен сульфированным арилом или сульфированным в ядре арилалкилом или два смежных атома H замещены группой —CH=CH—CH==CH—, в которой по крайней мере один атом H замещен SO_3H) — синие порошки, легко растворимые в холодной воде; окрашивают животные или синтетич. волокна только в сернокислой ванне. В частности, описаны красители, у которых R, R′ и R″— H, а R‴— остаток тетрагидронафталинсульфокислоты или гексагидродифенилсульфокислоты, содержащей сульфогруппу в ароматич. ядре. Е. К.

33707 П. Сернокислые полуэфиры индантронов. Харди, Уэстлейк (Sulfuric acid half esters of indanthrones. Hardy William B., Westlake Harry E., Jr) [American Cyanamid Co.] Пат. США 2712017, 28.06.55

Сернокислые полуэфиры лейкосоединения индантрена, имеющие в окисленном состоянии общую ф-лу (I), где R — алкил не более чем с 4 атомами C. В. У.

К реф. 33708

33708 П. Способ получения селенсодержащих продуктов конденсации. Браун (Verfahren zur Herstellung von selenhaltigen Kondensationsprodukten. Braun Willy) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 890402, 17.09.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 8, 1847 (нем.)]

Se-содержащие продукты конденсации, применяющиеся в качестве красителей или промежуточных продуктов для их получения, синтезируют нагреванием изо- или гетероциклич. конденсированных соединений, содержащих в кольце карбонильную группу, в плаве безводн. $AlCl_3$ с SeO_2; в плав могут добавляться в-ва для снижения его т-ры плавления. В плав 200 ч. $AlCl_3$ и 40 ч. NaCl вносят при перемешивании при 130—135° сначала 25 ч. пирантрона и после достижения гомогенности 15 ч. SeO_2, размешивают еще 2 часа при той же т-ре, плав выливают в ледяную воду и перерабатывают как обычно. Полученный краситель, содержащий ~2 атома Se и 3 атома Cl, окрашивает хлопчатобумажное волокно из сине-фиолетового куба в оранжевый цвет. Аналогичные красители получают взаимодействием в плаве $AlCl_3$: 25 ч. дибензантрона и 14 ч. SeO_2 (окрашивает хлопок из синего куба в темно-синий цвет); 25 ч. изодибензантрона и 7 ч. SeO_2 (из василькового куба в яркофиолетовый цвет); 25 ч. изодибензантрона и 14 ч. SeO_2 (окрашивает несколько краснее предшествующего красителя). Из 25 ч. бензантрона и 13,3 ч. SeO_2 получают красно-коричневый порошок, т. пл. 180—185°, применяемый в качестве промежуточного продукта для красителей. В. У.

33709 П. Способ получения селенсодержащих продуктов конденсации (Procédé pour l'obtention de produits de condensation contenant du selenium) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Франц. пат. 1063877, 7.05.54 [Teintex, 1955, **20**, № 1, 41 (франц.)]

Способ получения Se-содержащих продуктов конденсации, в частности кубовых красителей, содержащих Se, или полупродуктов для красителей, состоит в нагревании, напр., при 130—135° следующих соединений: а) селенистого ангидрида; б) изо- или гетероциклич. многоядерных соединений, один или несколько циклич. атомов C которых составляют часть карбонильных групп, напр. бензантрона, 2,2′-дибензатронила, Bz1,Bz1′-дибензантронила, диантрахинониламинов, пирантрона, мезо-бензодиантрона, алло-мезо-нафтодиантрона, дибензпиренхинона, изодибензпиренхинона, дибензантрона, изодибензантрона и антантрона; в) безводн. $AlCl_3$; г) в случае надобности в-в, снижающих т-ру плавления, напр. NaCl и (или) KCl. Полученные кубовые красители окрашивают хлопок в оранжевый, синий и оливково-зеленый цвета. О. С.

33710 П. Способ перевода в куб кубовых красителей. Жимковский (Verfahren zur Verküpen von Küpenfarbstoffen. Rzymkowski Johannes) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Пат. ФРГ 896335, 12.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 16, 3574 (нем.)]

Для перевода в куб кубовых красителей применяют восстанавливающие металлокомплексные системы N-содержащих поликарбоновых к-т, центральный атом которых может иметь различную валентность. Напр., применяют комплексы из восстанавливающих Zn-, Fe-, Cr- или Ti-солей с солями поликарбоновых к-т (напр., нитрилтриуксусной, иминодиуксусной, этилендиаминтетрауксусной, 1,2-диаминоциклогексан-

тетрауксусной или 1,3-диокси-2,3-фенилендиамин-N,N-тетрауксусной к-т). Эти комплексы могут содержать также и другие остатки, напр. органич. восстановители, как пирокатехин, *n*-аминофенол, 2,4-диаминофенол. О. С.

33711 П. Способ получения бетаинцианиновых красителей (Procédé de production de colorants du type betainecyanine) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1073968, 30.09.54 [Teintex, 1955, **20**, № 5, 388 (франц.)]

Для получения красителей типа бетаинцианинов применяют в качестве исходных продуктов в-ва, образующиеся в результате р-ции присоединения сультонов к N-содержащим гетероциклич. основаниям, содержащим активную группу в α- или β-положении к N в ядре по следующему ур-нию: $R'-N=CR$ + $(CH_2)_n-SO_2-O$ → $R'-N(\overset{+}{C}R)-(CH_2)_n-SO_3^-$ (R — обычная для цианинов активная группа, напр., алкил, тиоалкил, алкилтиовинил, галоидвинил, метиланилиновинил, ациланилиновинил и т. п.; R′ — группа атомов, необходимых для образования обычного для цианинов гетероцикла, напр., пиридина, хинолина, тиазола, тиазолина, селеназола, оксазола, индолина, пирролина, тиадиазола, имидазола, диазина, триазина и т. п.; *n* — положительное целое число). Эти продукты присоединения могут быть переведены обычными р-циями в красители следующих таутомерных ф-л: $R'-N[(CH_2)_nSO_3^-]-\overset{+}{C}-C(R'')[=C(R'')-C(R'')]_m=C-R'-NR''' \rightleftarrows R'-N[(CH_2)_nSO_3^-]-\overset{+}{C}=C(R'')-[-C(R'')=C(R'')]_m-\overset{+}{C}-R'-NR'''$ (*m* — 0 или целое положительное число; R″ — атом или радикал, R‴ — радикал). Эти красители окрашивают ацетатный шелк и синтетич. волокна в оранжевый, красный, пурпурный, коричневато-зеленый и коричневый цвета. О. С.

33712 П. Кубовые красители — бисарилимиды перилентетракарбоновой кислоты. Навяский (Vat dyestuffs of the perylenetetracarboxylic acid bis-arylimide series. Nawiasky Paul) [General Anilin and Film Corp.]. Пат. США 2668815, 9.02.54

ROCHN—R′N (структурная ф-ла I)

Патентуются кубовые красители общей ф-лы (I), где R — H, алкил, 1-ядерный арил, 1-ядерный аралкил, 1-ядерный циклоалкил, фурил, пиридил или антрахинонил; R′ — фениленовый остаток, могущий быть замещен алкилом с 1—4 атомами C, Cl или Br. В. У.

33713 П. Способ получения кислотных зеленых красителей дифенилиндолилметанового ряда. Бенирс (Verfahren zur Herstellung von sauren, grünen Farbstoffen der Diphenyl-indolylmethan-Reihe. Beniers Emil) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 915129, 15.07.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 7, 1612 (нем.)]

Кислотные зеленые красители дифенилиндолилметанового ряда (ДК) получают взаимодействием продуктов р-ции 4-хлорбензофенон-2′-сульфокислоты (I) и галоидо- или алкилзамещенных 1-алкил-2-фенилиндолов с моноалкиламинобензолами, которые могут содержать в бензольном ядре заместители, напр. алкил, галоид или в орто- или мета-положении к аминогруппе алкоксильную группу (но не в пара-положении). ДК обладают очень высокими прочностями к свету, стирке и щелочи; при крашении они совершенно не закрашивают хлопка и ацетатного шелка и очень пригодны для крашения полиамидных волокон и смешанных изделий из полиамидных волокон и шерсти. Продукт конденсации I с N-изобутил-2-(*n*-хлорфенил)-4,6-диметилиндолом (II) нагревают 2 часа при 80—85° с избытком N-метиланилина (III) и получают ДК, окрашивающий шерсть, шелк и полиамидные волокна в ярко-зеленый цвет. Аналогично получают следующие ДК: из I и 1,4,7-триметил-2-фенилиндола с III, из I и II с 1-метиламино-2,5-диметил-, 1-метиламино-3-хлор-, 1-метиламино-2-метокси-, 1-метиламино-2-метил-, 1-этиламино-4-метил- или этиламинобензолом. В. У.

33714 П. Промежуточный продукт красителей. Хисерман (Dyestuff intermediates. Hieserman Clarence E.) [Gelanese Corp. of America] Канад. пат. 507950, 7.12.54

Для получения 2,6-дихлор-4-нитроанилина (I) в р-р 0,2—1,5 ч. *n*-нитроанилина (II) в смеси, состоящей из 10—15 ч. воды, 4—8 ч. сильной минер. к-ты и 5—20 ч. низшей алифатич. к-ты, вводят 1—1,2 ч. Cl_2 на каждую часть II в течение 8—12 час. При этом скорость введения Cl_2 на каждую часть II составляет 0,1—0,15 ч. в 1 час в первые 3—4 часа, 0,10—0,12 ч. в 1 час следующие 3—4 часа и 0,05—0,07 ч. в 1 час в последние 2—4 часа; р-цию ведут при 0—25°. В частности, описано введение 152 ч. Cl_2 в течение 10 час. в р-р 138 ч. II в смеси, состоящей из 1360 ч. воды, 767 ч. HCl (к-ты) и 1415 ч. CH_3COOH, при 10°; в первые 4 часа вводят 21 ч. в 1 час Cl_2, и в последующие 3 часа 14 ч. в 1 час Cl_2, отделяют полученный I фильтрованием и промывают сначала водн. смесью HCl (к-ты) и CH_3COOH того же состава, что и р-ритель при хлорировании, а затем водой. В. У.

См. также: 32447, 32536, 32538, 32539

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

33715. Модификация свойств хлопка. Фишер (Transforming cotton into new products. Fisher C. H.), Fibres, 1955, **16**, № 2, 51—56 (англ.)

Химическая обработка хлопка различными реагентами приводит к получению продуктов с новыми интересными свойствами. При пропитке его безводн. этиламином уменьшается кристалличность природной целлюлозы до 25—35% без разрушения волокна, увеличивается удлинение волокна, его сорбционная способность, накрашиваемость и реакционная способность к последующим хим. обработкам. Слабая мерсеризация хлопчатобумажной марли без натяжения приводит к получению эластичного перевязочного материала. Последовательная обработка ацетатом свинца и затем бихроматом калия или натрия повышает устойчивость хлопка к действию солнечного света. Частично ацетилированный хлопок, так называемый «РА-хлопок» (степень замещения ~30%, увеличение в весе до 15—20%) обладает повышенной теплостойкостью и большей устойчивостью к действию к-т и микроорганизмов. Аминирование хлопка 2-аминоэтилсерной к-той в 30%-ном р-ре NaOH (содержание азота ~0,7%), ускоряет его накрашиваемость, особенно прямыми красителями, и увеличивает устойчивость окраски к свету и стирке. Горючесть аминированного хлопка можно уменьшить применением красителей, содержащих фосфатный или сульфорадикалы, или обработкой хлористым оксиметилфосфонием. При пропитке хлопчатобумажной ткани 8—10%-ным водн. р-ром монохлоруксусной к-ты, содержащей смачиватель, с последую-

щей обработкой 40—45%-ным р-ром NaOH, отжимом и промывкой получают «СМ-хлопок» — карбоксиметиловый эфир целлюлозы. Такой материал лучше сорбирует воду, а также мономерные смолы, которые сообщают ткани повышенную устойчивость к сминанию и прочность. При обработке хлопка акрилонитрилом получают цианэтилированное производное целлюлозы, так называемый «CN-хлопок», который обладает повышенной теплостойкостью, а также устойчивостью к действию микроорганизмов. Пряжа, содержащая 4—5% азота, сохраняет 70—85% исходной прочности после 30 час. нагревания при 160°; в этих условиях необработанный хлопок теряет 60—80% своей прочности. А. Я.

33716. Набухание хлопка в щелочи с последующим центрифугированием как метод испытания волокна. Марш, Мерола, Симпсон (Experiments with an alkali swellingcentrifuge test applied to cotton fiber. Marsh P. B., Merola G. V., Simpson M. E.), Text. Res. J., 1953, **23**, № 11, 831—841 (англ.)

Поврежденное хлопковое волокно обнаруживает более высокое по сравнению с обычным волокном набухание в конц. р-рах NaOH. Это объясняется тем, что набухание неповрежденного волокна ограничивается его наружной стенкой. Повреждения наружной стенки устраняют это ограничение. Разработана колич. методика определения степени набухания хлопка. По этой методике навеска хлопка (0,25 *г*) обрабатывается сначала в р-ре смачивателя (0,05% диоктилового эфира янтарной к-ты) и затем в течение 15 мин. при 21° в р-ре NaOH (180 *г/л*). Избыток р-ра удаляется центрифугированием. Затем образец снова взвешивается и рассчитывается увеличение веса образца в процентах. Показана применимость этого метода для оценки повреждений волокна от действия микроорганизмов, к-т, гипохлорита натрия, высокой т-ры, светопогоды, а также хорошая воспроизводимость результатов при тщательном выполнении условий определения. Вместе с тем отмечается, что на результаты определений влияет толщина стенки волокна. Волокна с более тонкими стенками обнаруживают более высокие величины набухания. М. К.

33717. Изучение химической модификации шерсти. I. Действие гексаметилентетрамина на очищенную шерсть. Оку, Симидзу (羊毛の化學的改質強化に關する研究. 第1報. Hexamethylene tetramine による改質強化. 奥正巳, 清水周), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1954, **10**, № 12, 607—612 (япон.; рез. англ.)

Для улучшения свойств шерсти применен формальдегид в момент выделения из кислого р-ра гексаметилентетрамина (I). Обработка производилась 0,6—1,0%-ным р-ром I, подкисленным уксусной к-той, в колве в 1,5 раза большем теоретич., при 90° в течение 45 мин. при модуле ванны 1 : 100. При этом повышаются устойчивость к действию щелочей (растворимость необработанной шерсти 12,2%, обработанной 1,5%), устойчивость к усадке и упругие свойства. В меньшей степени улучшается устойчивость к действию к-т. Описанные изменения свойств шерсти можно объяснить образованием значительного кол-ва новых метиленовых связей между полипептидными цепями кератина. Е. Т.

33718. Строение устойчивых мембран, выделяемых из окисленной шерсти. Фрейзер, Роджерс (The structure of resistant membranes isolated from oxidized wool. Fraser R. D. B., Rogers G. E.), Text. Res. J., 1955, **25**, № 3, 235—241 (англ.)

Микроскопическое исследование шерсти, окисленной надуксусной к-той и обработанной NH_4OH, установило, что устойчивая к такой обработке часть волокна содержит мембраны веретенообразных клеток, мембраны клеточных ядер, остатки ядер и наиболее устойчивые фибриллы коркового слоя. Полученные результаты не подтверждают наличия промежуточной мембраны, разделяющей корковый и чешуйчатый слои. А. М.

33719. Механизм взаимодействия N-галоидаминов и шерсти. Ирленд (The mechanisms of some reactions between N-halogenoamines and wool. Earland Christopher), J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 2, 89—96 (англ.)

Выявлен ряд особенностей процесса взаимодействия некоторых N-галоидаминов и шерсти. Так, N-хлормочевина диффундирует во внутренние зоны волокон, где происходит выделение хлора, реагирующего тут же с кератином. Этим и объясняется отличие свойств шерсти, обработанной по этому способу и хлорированной в кислой среде; в последнем случае р-ция протекает в направлении от наружных слоев волокон к внутренним. Скорость р-ции между N-хлормочевиной и шерстью увеличивается в присутствии ионов Cl^-; энергия активации 8,5 *ккал/моль*. Скорость р-ции между шерстью и N-хлорсульфаминовой к-той определяется процессом обмена ионов, от которого зависит проникновение реагента к кератину, и уменьшается при повышении конц-ии в р-ре анионов, включая ионы Cl^-. Энергия активации этой р-ции 12,7 *ккал/моль*. К числу анионов, присутствие которых способствует приданию шерсти малоусадочных свойств, помимо Cl^-, относится также NO_3^-, но он менее эффективен. Высокая конц-ия свободного брома, выделяемого при взаимодействии шерсти с N-бромацетамидом и N-бромсукцинимидом, свидетельствует о том, что при этом преимущественно происходит бромирование, хотя в начальных стадиях не исключается непосредственная р-ция между шерстью и бромаминами, скорость которой определяется процессом диффузии. А. М.

33720. Влияние на шерсть обработки в кипящих водных растворах. II. Растворы солей аммония с аммиаком и без него. Перимав (The effect on wool of boiling in aqueous solutions. II. Solutions of ammonium salts with and without ammonia. Peryman R. V.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 4, 165—170 (англ.)

В то время как большое внимание уделялось применению аммиака и аммониевых солей для регулирования сорбции красителей, сравнительно мало изучалось их действие на физ. и хим. свойства шерсти. Результаты испытаний для отдельных солей аммония и метахромовой протравы показывают, что по измерению pH в этих р-рах при ~20° нельзя судить об их pH при 100°. Прочность на разрыв в мокром состоянии и содержание серы дисульфидных связей шерсти при кипячении в р-рах сульфата аммония, уксусной к-ты и фосфата с добавлением аммиака или без него находится в соответствии с pH этих р-ров при 100°, но не с pH при ~20°. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 12702. А. С.

33721. О теоретических основах азотистокислой обработки белков. Руснак, Патаки (Egyes fehérjék salétromossavas kezelésének elméleti alapjairól. Rusznák István, Pataki Antal), Magyar kém. folyóirat, 1954, **60**, № 9, 282—283 (венг.; рез. нем.)

На основе проведенных опытов высказывается предположение, что при азотистокислой обработке шерсти, помимо дезаминирования, происходит связывание шерстью к-ты. Б. Т.

33722. Микроструктура фиброина шелка. 3. Связь между микроструктурой фиброина различных видов шелка-сырца и старением нити. Никаниси (絹フイブロインの微細構造について. 第3報. 蠶品種別

絹フイブロインの微細構造の差異と脆化との關係. 中西正喜), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1953, **9**, № 2, 57—60 (япон.; рез. англ.)

Исследования имели целью выяснить, с чем связано так называемое старение шелка. Были взяты 4 образца различных видов шелка-сырца. В обесклеенных образцах определяли содержание кристаллич., ложнокристаллич. и аморфного компонентов (последний в свою очередь состоит из 2 компонентов A_1 и A_2) путем обработки шелка в 2%-ном р-ре H_2SO_4 при 98°. Путем обработки шелка 0,1 н. NaOH было определено содержание компонентов A_1 и A_2 в аморфной части. Оказалось, что тонкие высококачественные виды шелка, характеризовавшиеся бóльшей прочностью и меньшей эластичностью по сравнению с более грубыми видами, содержали больше кристаллич. компонентов. Для исследования изменений шелка при старении все образцы подвергались действию солнечных лучей в течение 100 час. и затем испытывались на прочность и удлинение, а также на растворимость в дистилл. воде. Наблюдалось снижение прочности и удлинения и повышение растворимости, но у более грубых видов шелка эти изменения меньше. Получены данные, показывающие, что при старении происходит частичное превращение кристаллич. компонентов шелка в аморфные. М. К.

33723. **Варка лубяных волокон в воде под давлением.** Людтке (Über das Verhalten verschiedener Bastfasern im Wasserdruckaufschluß. Lüdtke Max), Melliand Textilber, 1955, **36**, № 6, 539—541 (нем.)

Определены потеря в весе, снижение содержания восков и пектинов и pH при варке лубяных волокон рами, джута, пеньки, льна и сизаля в воде при 125° в течение 8 час. Одновременно определялись содержание ксилана, лигнина, целлюлозы и восстановительная способность варочных жидкостей. Оказалось, что варка в воде под давлением пригодна для очистки льна и пеньки от костры. А. П.

33724. **Практика предварительной очистки перлоновых чулок.** Шуг (Praktische Winke für die Vorreinigung von Perlonstrümpfen. Schug G.), Melliand Textilber, 1954, **35**, № 1, 45—47 (нем.; рез. англ., франц. и исп.)

В зависимости от состава загрязнений для мойки перлоновых чулок перед крашением рекомендуются различные составы моющих ванн. Наиболее трудно отмываются минер. масла и, особенно, попадающие в них в процессе работы металлич. частички. Необходимость тщательного удаления металлич. частиц обусловливается тем, что они влияют на оттенок окраски. В моющие ванны, помимо кальцинированной соды и мыла, рекомендуется вводить: лавентин КВ, цикланон О, гардиноли и другие моющие в-ва. Дана краткая характеристика основных свойств каждого моющего в-ва и приведены примеры применения их комбинаций. З. П.

33725. **Отделка и сравнение качества тканей из хлопка машинного и ручного сбора.** Уразов Н. Х., Текстильная пром-сть, 1955, № 2, 40—44

Получена удовлетворительная степень очистки тканей из хлопка машинного сбора кардного и гребенного чесания при режиме отварки, принятом на ситцепечатных ф-ках в горизонтально-варочных котлах. Проверялись физ.-мех. показатели, вязкость и белизна тканей. В крашении и печати эти ткани не отличались от тканей из хлопка ручного сбора. При особенно большой засоренности, а также при белении тканей из хлопка машинного сбора в больших масштабах возникнет необходимость в интенсификации процесса, который следует проводить с учетом опасности деструкции целлюлозы. З. П.

33726. **Холодная размотка живых и высушенных коконов шелковичных гусениц.** Альдинио (Filatura a freddo dei bozzoli del baco da seta, vivi ed essiccati. Aldinio Felice), Ann. sperim. agrar., 1954, **8**, № 1, 17—23 (итал.; рез. англ.)

Раствор, содержащий 4,5 *г* K_2CO_3 и 4,5 *мл* изоамилового спирта в 1 *л* дистилл. воды, позволяет осуществлять холодную размотку коконов с живыми и высушенными куколками. Р-р имеет pH 9,8 и применяется при 20—25°. Коконы замачиваются в этом р-ре в течение 10—15 мин. Коконы с живыми куколками непосредственно после этого могут подвергаться размотке; коконы же с высушенными куколками дополнительно для лучшей пропитки обрабатываются тем же р-ром с помощью вакуум-насоса. Один р-р может использоваться для замочки несколько раз. М. К.

33727. **Новый метод расшлихтовки и беления.** Бушман (New methods of de-sizing and bleaching. Buschmann Paul), Text. J. Australia, 1954, **29**, № 7, 788, 790 (англ.)

Кратко описывается способ непрерывной расшлихтовки и беления тканей в расправленном виде. Преимущества способа: повышение производительности на 15—25% и улучшение качества ткани вследствие отсутствия складок и заминов. Ткань проходит паровую камеру, затем камеру с полным вакуумом, где она пропитывается р-ром, содержащим в-ва для расшлихтовки, и отжимается, после чего проходит систему накатывающих и раскатывающих в два полотна роликов в течение 30—80 мин. и поступает снова в закрытую паровую камеру или проходит промывку горячей водой для удаления шлихты, переведенной в растворимое состояние. Подготовленная указанным способом ткань хорошо абсорбирует хлор или перекись из белящего р-ра. Операции беления проводятся также в закрытых паровых камерах, где поддерживается т-ра 90—102°. З. П.

33728. **Шлихта из фильтрационной мучной пыли.** Стефаненков Д. А., Текстильная пром-сть, 1955, № 7, 39—40

При приготовлении шлихты мельничная мучная пыль (аспирационные отходы, получающиеся при выработке ржаной обойной муки) может заменять ржаную муку и картофельный крахмал. Стоимость шлихты из пыли ниже стоимости шлихты из картофельного крахмала. В процессе шлихтования затруднений не встречается. Рецепт шлихты следующий: воды 1000 *л*, мучной пыли 80 *кг*, р-ра NaOH (уд. в. 1,33) 4 *кг*, хлопкового масла 2 *кг*, глицерина 2 *кг*. Относительная вязкость шлихты при 80° составляет 1,75. Н. С.

33729. **Влияние химических обработок ткани на структуру и свойства волокна.** Эйгес Е. Г., Текстильная пром-сть, 1955, № 7, 22—24

Исследовано изменение структуры и свойств хлопкового волокна на основных переходах отбельного произ-ва при помощи динамометрич., рентгенографич. и поляризационно-оптич. методов исследования и изучения ИК-спектров. Первичная оболочка, разрушаемая частично при отварке и полностью при белении, не оказывает значительного влияния на физ.-мех. свойства волокна. В процессе беления сильно деструктируется вторичная стенка волокна, вязкость 0,5%-ных медноаммиачных р-ров беленой ткани на 70% меньше, чем суровой. Так же снижается способность волокна к обратимым деформациям, возрастает доля пластич. деформации, уменьшается способность волокна к релаксации, удлинение и прочность падают. Рентгенографич. анализом показано, что ориентация макромолекул в результате указанных хим. обработок не изменяется. Обработка беленого волокна препаратом АМД-3 повышает способность волокна к упругим деформациям, что особенно резко проявляется на шта-

цельном волокне. При этом удлинение и прочность для хлопка значительно снижаются, а для вискозного штапеля возрастают. Введение стеариновой к-ты в суровое хлопковое волокно повышает его прочность и способствует некоторому росту упругих удлинений. Рекомендуется применение препарата АМД-1 для тканей из вискозного штапеля. З. П.

33730. **Автоматизация варочных и отбельных аппаратов. Лещенко В. Г.,** Текстильная пром-сть, 1955, № 3, 36—37

Описано устройство программного регулятора типа КЭП, которым должны снабжаться аппараты для отварки и беления льняной пряжи в бобинах, выпускаемые отечественной пром-стью. Предусмотрены следующие устройства: дистанционное управление клапанами; механизированный подъем и опускание крышки аппарата; контроль длительности операций; сигнализация направления циркуляции; контроль давления в аппарате и в паровой магистрали, т-ры рабочего р-ра и промывной воды; сигнализация времени подачи в аппарат технологич. р-ров; автоматич. выключение привода насоса. Л. Б.

33731. **К теории и практике гипохлоритного отбеливания перлона и смесей перлона с целлюлозными волокнами. Фойгтлендер** (Beitrag zur Theorie und Praxis der Hypochloritbleiche von Perlon und Perlon-Zellulosefasermischungen. Voigtländer Günther), Textil- und Faserstofftechnik, 1955, **5**, № 4, 244—250 (нем.)

Изучалось действие $NaOCl$ на перлон и смесь перлона и хлопка (50 : 50). Большое влияние оказывает pH среды, так как в зависимости от pH изменяется соотношение компонентов отбельной ванны: OCl^-, $HOCl$, Cl_2, Cl^-, H^+. В сильнокислой среде в отбельной ванне содержится Cl_2, который хлорирует перлон с образованием хлораминов. При хлорировании перлон сильно деструктируется и окрашивается в желтый цвет. При хранении выделяется хлор. При pH 8,5—10,0, наряду с хлорированием, происходит и окисление перлона. При увеличении продолжительности обработки кол-во активного хлора, расходуемого на хлорирование, уменьшается и соответственно увеличивается расход активного хлора на окисление перлона. При этом перлон также деструктируется. При высоких значениях pH происходит только окисление перлона (степень полимеризации уменьшается на 20%). Деструкция перлона при хлорировании значительно интенсивней, чем деструкция при окислении. Отбеливание гипохлоритом смесей перлона и хлопка рекомендуется проводить в слабощел. средах. Конц-ия активного хлора и $NaOH$ в отбельной ванне и режим отбеливания определяются сорностью хлопка. П. Ч.

33732. **Применение перекиси водорода для отбелки гардинно-тюлевых изделий. Старокольский А. А., Милютин Н. А.,** Текстильная пром-сть, 1955, № 5, 33

В целях сокращения длительности процессов отварки и отбелки гардинно-тюлевых изделий, а также повышения их носкости и прочности предлагается обработку производить на машинах со свободным жгутом (Барка УБП-10), вместо машин с натянутым жгутом, а для отбелки, вместо гипохлорита кальция, применять H_2O_2. В результате нового режима длительность обработки сокращается с ~50 до 4 час., вязкость медноаммиачного р-ра полотна повышается до 2—2,1 вместо 1,4—1,5; усадка полотна после стирки доводится до 0 вместо 5—6%, полотно не деформируется. З. П.

33733. **Мерсеризация пряжи на ходовом агрегате с применением смачивателей. Старокольский А. А., Ратновская Е. Д., Гильман А. Б.,** Легкая пром-сть, 1955, № 2, 47—50

Опыт применения сульфирола 8 для мерсеризации хлопчатобумажной пряжи на ходовом агрегате Ивантеевской ф-ки дал положительные результаты. Суровая пряжа, мерсеризованная ходовым способом с применением сульфирола 8, по степени мерсеризации и блеску не отличается, а по ровноте мерсеризации и вязальным свойствам выше пряжи, мерсеризованной в отваренном виде на машинах периодич. действия. Сульфирол 8 можно также применять на машинах периодич. действия и при ходовой мерсеризации суровых тканей. З. П.

33734. **Количественное определение активности веществ, способствующих мерсеризации. Бух** (Los penetrantes para mercerizacion y su evaluación cuantitativa. Buch T.), Industria y química, 1954, **16**, № 5, 278—280 (исп.)

Усовершенствован метод Ландольдта определения эффективности ряда поверхностноактивных в-в, способствующих мерсеризации тканей щел. р-ром. Определялась зависимость относительного сокращения длины хлопчатобумажной нити, вносимой с грузом в 1 *г* в бюретку с р-ром $NaOH$ (30° Bé), от времени и от наличия добавок поверхностноактивных в-в. Приведены кривые зависимости относительного сокращения волокна от времени, а также зависимости коэфф. активности α от т-ры; α в интервале 15—25° практически постоянен, затем увеличивается. При постоянной т-ре α является колич. характеристикой активности добавляемого в-ва. Г. К.

33735. **Достижения в области крашения и печатания текстильных изделий** (Recent developments in textile dyeing and printing. «Textile Chemist»), Text. Recorder, 1954, **71**, № 851, 88—91 (англ.)

Обзор. Библ. 52 назв. Начало см. РЖХим, 1955, 2873. М. К.

33736. **Изучение влияния различных добавок в красильную ванну на кинетику поглощения красителей волокном натурального шелка и на прочность получаемых окрасок. Аврунина А. И., Максимова М. К.,** Науч.-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-та шелк. пром-сти, 1954, 78—99

Исследовалось поглощение прямых красителей: хризофенина, прямого красного Х, прямого синего светопрочного, прямого зеленого ЖХ, прямого коричневого К, прямого черного З в зависимости от времени (от 2 до 90 мин. крашения), от т-ры (20—90°), pH красильной ванны (7—8; 6,8; 4,6 и 3,4), присутствия электролитов (Na_2SO_4, $NaCl$, ускуснокислый аммоний) и других вспомогательных материалов. Применялись типовые красители без очистки. Крашение проводилось при конц-ии красителя в ванне 100 *мг/л* и модуле ванны 1 : 50. Полученные данные обнаруживают индивидуальные особенности отдельных красителей, но они проявляются в меньшей мере, чем при крашении вискозного шелка. Для всех обследованных красителей температурный оптимум оказался при 80°. При крашении в кислых ваннах резко возрастает величина и скорость поглощения волокном красителя по сравнению с крашением в нейтр. среде. Аналогично влияет и введение в красильную ванну электролитов, но в меньшей мере, чем подкисление ванны, при этом не наблюдается заметных различий в действии Na_2SO_4 и $NaCl$. Введение в красильную ванну, содержащую Na_2SO_4, смачивателя НБ, моющего препарата типа гардиноля, вспомогательного в-ва ОП-10 приводило к задержке выбирания красителя, особенно в течение первых 10 мин. крашения; при крашении в течение 90 мин. в большинстве случаев поглощение красителя увеличивалось. При введении этих продуктов в кислую ванну не наблюдалось замедления крашения. Исходя из всех полученных данных наиболее целесообразно вести крашение шелка прямыми красителями в нейтр. ваннах

в присутствии электролитов. Целесообразно также применение выравнивателей, в частности, смачивателя НБ. Крашение в кислых ваннах целесообразно для черного и темных цветов. М. К.

33737. **Крашение ацетилцеллюлозы неионными красителями. I. Абсолютные теплоты ассоциации. II. Скорости диффузии красителей и их связь с накрашивающей способностью. Маджури** (The dyeing of cellulose acetate with non-ionic dyes. I. Absolute heats of association. II. Rates of diffusion and their relation to dyeing affinity. Majury T. G.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 10, 442—445, 445—447 (англ.)

I. Для характеристики механизма связи ацетилцеллюлозы с неионными красителями определены теплоты крашения ди-и триацетилцеллюлозы (в пленках) пятью модельными красителями (4-нитранилином, N, N-диметил-4-нитранилином, азобензолом, 4-аминоазобензолом, N,N-диметил-4-аминазобензолом). Выбирание красителей определялось спектрофотометрически (после растворения пленки в смеси хлористого метилена и спирта). По теплотам крашения, растворения и сублимации для двух красителей (4-нитранилина и азобензола) с известными теплотами сублимации вычислены абс. величины ассоциации между красителями и ацетилцеллюлозой. Получены значения порядка —20 *ккал/моль* (погрешность примерно $\pm$ 2 *ккал*). Энергии связи могут быть в основном приписаны взаимодействию между постоянными диполями карбонильных групп ацетилцеллюлозы и постоянными или индуцированными диполями молекул красителей. Предполагается, что при наличии (для двух названных красителей) межмолекулярных водородных связей в кристаллах красителя, эти связи появляются также между красителями и ацетилцеллюлозой. II. Определены скорости диффузии пяти модельных красителей в пленках ди-и триацетилцеллюлозы в условиях крашения при постоянном перемешивании красильной ванны при 60 и 80°. Не обнаружено концентрационной зависимости коэфф. диффузии (на примере 4-нитранилина). Полученные значения кажущихся коэфф. диффузии D укладываются в систему четырех параллельных прямых, отвечающих ур-нию: $\ln D = C_1 - (-\Delta G/RT)$, где C_1 — постоянная и ΔG — энергия крашения. Принимая, что диффузия определяется энергией активации и что $\ln D = C_2 - \Delta G_{\text{дифф}} / RT$, определяет свободную энергию активации для диффузии $\Delta G_{\text{дифф}} = -\Delta G + (C_2 - C_1) RT$, состоящую из двух частей, одна из которых равна и противоположна по знаку свободной энергии абсорбции красителя. Вторая часть, $\Delta G' = (C_2 - C_1) RT$, определяется механич. сопротивлением субстрата. Это подтверждает, что молекула красителя, проникающая в ацетилцеллюлозу, претерпевает чередующуюся сорбцию со стороны субстрата и водн. р-ра и что диффузия происходит в водн. фазе. Л. Б.

33738. **Упрочнение окраски смешанных тканей, окрашенных кислотно-протравными и прямыми хромирующимися красителями по однованному способу. Грибоедов Д. Н., Авербух Ш. Х.**, Тр. Ленингр. текстильн. ин-та, 1955, № 6, 56—63

Проведено систематич. исследование упрочнения окрасок смешанных тканей (шерсть — целлюлоза) препаратами ДЦМ, ОП-10 и медноаммиачным р-ром. Окраски были получены по однованному способу кислотно-протравными, кислотными и прямыми красителями. Установленные оптимальные варианты проверялись в производственных условиях. Оптимальными условиями обработки ДЦМ является конц-ия ДЦМ 2—3% от веса ткани, т-ра 50°, продолжительность 40 мин. Прочность окраски к воде и поту повышается на 2—3 балла. Упрочнения к трению и светопогоде не наблюдается. Оптимальными условиями обработки ОП-10 является конц-ия ОП-10 0,15% от веса ткани, т-ра 30—40°, продолжительность 20—30 мин. Повышается прочность к трению для светлых цветов на 1—2 балла, для темных цветов — незначительно. Оптимальными условиями применения медноаммиачного р-ра является конц-ия медного купороса 40% от веса красителя, т-ра 30°, продолжительность 30 мин. Упрочнение к трению и мокрым обработкам на 1—2 балла. Последовательная обработка двумя упрочняющими препаратами не дает лучшего эффекта, чем обработка одним из них. Наиболее целесообразно производить упрочнение окрасок медноаммиачным раствором. З. П.

33739. **Крашение пряжи кубовыми красителями на аппарате ПКМ. Захарьевская И. Д., Оников Л. Н., Марков Н. Ф.**, Текстильная пром-сть, 1955, № 6, 29—31

Изложены условия крашения кубовыми красителями пряжи в мотках на опытном аппарате ПКМ. Аппарат представляет собой коробку из нержавеющей стали; над ней укреплены перфорированные трубы с планками, на которые вешают мотки пряжи. Краситель подается из ванны в трубы с помощью насоса и непрерывно орошает пряжу. Планки с пряжей периодически поворачиваются с помощью автоматич. устройства. Приведен технологич. режим и рецептура крашения. Отмечена необходимость повышенного расхода гидросульфита по сравнению с обычным крашением и лучшие результаты окисления водой вместо воздуха. При крашении на аппарате ПКМ достигается лучшее качество окраски пряжи, улучшаются условия труда и снижается себестоимость. Е. Т.

33740. **Крашение трикотажного полотна кубозолевыми и индигозолевыми красителями. Манвелян В. П., Якункина В. Ф.**, Легкая пром-сть, 1955, № 4, 32—33

Даны практич. рекомендации по крашению на жгутовой барке хлопчатобумажного и вискозного трикотажного полотна кубозолевыми и индигозолевыми красителями (индигозолем красно-коричневым Ж, индигозолем серым С, броминдигозолем, индигозолем яркооранжевым К, кубозолем яркозеленым С, индигозолем яркорозовым Ж, кубозолем золотисто-желтым ЖХ) в светлые цвета. При этом достигаются высокие показатели прочности окраски к мокрым обработкам, трению и свету и снижение вдвое продолжительности крашения по сравнению с восстановительным и суспензионным методами крашения кубовыми красителями. Е. Т.

33741. **Однованный хлораминовый способ проявления кубозолей. Ростовцев В. Е.**, Текстильная пром-сть, 1955, № 8, 37—38

Описывается новый однованный хлораминовый способ проявления кубозолей как в гладком крашении, так и в печати. Сущность способа состоит в том, что в состав печатной краски и красильного р-ра вместе с красителем и хлорамином вводится щелочь (Na_2CO_3 или $NaOH$), которая предотвращает преждевременное окисление кубозоля. Проявление окраски происходит при обработке напечатанной ткани р-ром уксусной к-ты при повышенной т-ре (70—80°) в течение 8—10 сек. Рецептура печатных красок и красильных р-ров, а также условия проявления окраски определяются хим. индивидуальностью красителя. Приведены соответствующая рецептура и условия последующей обработки ткани для девяти кубозолей. Способ проявления кубозолей с помощью хлорамина дает возможность получить более интенсивные и яркие окраски. П. М.

33742. **О влиянии крашения кубовыми красителями на свойства хлопка. Сандс, Фьори, Браун** (How vat dyeing affects cotton. Sands Jack E.,

Fiori Louis A., Brown John J.), Text. Inds, 1955, **119**, № 4, 116—120 (англ.)

Исследовано влияние крашения кубовыми красителями на свойства и качество хлопкового волокна, пряжи и ткани из хлопка трех разных сортов с разной крепостью волокна. Показано, что крашение в волокне незначительно снижает длину последнего; окрашенная пряжа имеет бо́льшую крепость, чем неокрашенная; наибольшая крепость нити достигается при крашении хлопка после прядения. Максим. крепость пряжи достигается при меньшей крутке, если хлопок окрашен в волокне. Можно применять более короткое волокно для получения пряжи определенной крепости, если это волокно предварительно окрашено. Крашение ткани кубовыми красителями понижает или повышает прочность в пределах 15% в зависимости от сорта хлопка, метода испытания или способа отбора пробного образца. Л. Г.

33743. Крашение хлопка индантренами при 120°. Ропер (Färben von Baumwolle mit Indanthren-Farbstoffen bei 120° C. Rohrer Albert), Melliand Textilber., 1955, **36**, № 7, 730 (нем.)

Описывается крашение индантренами при 120° с добавлением $NaClO_2$ (иногда в смеси с $NaNO_3$) для повышения устойчивости $Na_2S_2O_4$. Крашение проводится в р-ре восстановленного красителя или суспензий пигмента с последующим добавлением NaOH и $Na_2S_2O_4$. Во время быстрого подогрева до 120° в ванну вводят раствор из равных частей $NaClO_2$ и $NaNO_3$ так, чтобы кол-во смеси составляло 1/4 от веса $Na_2S_2O_4$, требуемого при крашении. При 120° красят 5 мин., после чего промывают и мылуют. Н. А.

33744. Восстановительно-окислительный потенциал и его значение при применении кубовых красителей. Якобсон (Potencjał redukcyjno — utleniający i jego znaczenie dla stosowania barwników kadziowych. Jakobson Ignacy), Przemwłokienniczy, 1955, **9**, № 6, 235—238 (польск.)

Изложены теоретич. основы восстановительно-окислительного потенциала (ВОП). Описаны современные методы определения ВОП кубовых красителей и связь между ВОП и технологич. свойствами этих красителей в процессе крашения. По величинам ВОП лейкосоединений кубовых красителей можно установить оптимальные условия проведения и регулирования процесса крашения Л. П.

33745. О силах сродства между красителями и волокнами. Викторов П. П., Текстильная пром-сть, 1955, № 7, 25—26

Краткий обзор работ по двухфазному (суспензионному) крашению целлюлозных волокон. Библ. 3 назв. Л. Б.

33746. Факторы, влияющие на сорбцию дисперсных красителей полиэфирным волокном дакрон из водных ванн. Яннароне, Ларсон, Томас (Factors affecting the absorption of disperse dyes by «dacron» polyester fiber from aqueous baths. Iannarone J. J., Larson Oleta S., Thomas R. J.), Amer. Dyestuff Reporter, 1954, **43**, № 20, 650—655 (англ.)

Изучалось влияние т-ры, продолжительности крашения, конц-ии *о*-фенилфенола (I) и модуля ванны (МВ) на сорбцию дисперсных красителей (ДК) штапельным волокном дакрон. Применение I или бензойной к-ты при 96—98° значительно улучшает сорбцию ДК и проникновение их внутрь волокна. Лучшие результаты получаются, если крашение проводится без I или других вспомогательных в-в, способствующих набуханию, при 120°. Большинство ДК устойчивы при этой т-ре. При повышении МВ сорбция красителя уменьшается, если одновременно не увеличивается кол-во I. При увеличении кол-ва I скорость выбирания повышается. Оптимальная конц-ия I 3—6 *г/л* при МВ 60 : 1 и 6—9 *г/л* при МВ 20 : 1. При такой конц-ии I не оказывает вредного влияния на физ. свойства волокна. При крашении смесью нескольких ДК (2 часа при 120° и МВ 20 : 1) каждый краситель распределяется между волокном и ванной так же, как при индивидуальном применении, несмотря на разницу в скорости выбирания. При крашении с I при 96—98° в течение 0,5 часа и 4 час. сорбция ДК практически одинакова, однако для достижения ровноты крашения и равномерного распределения красителя в волокне продолжительность крашения 0,5 часа недостаточна. Н. В.

33747. Крашение волокна акрилан и смесей его с другими волокнами. Хиндл (Das Färden von Acrilan und Acrilan-Fasermischungen. Hindle Walter H.), Z. Ges. Textilind., 1955, **57**, № 11, 627—628, 631 (нем.)

Описываются методы крашения волокна акрилан различными классами красителей (прямыми, основными, кислотными, ацетатными, кубовыми, кубозолями и металлсодержащими). В связи с тем, что в чистом виде волокно акрилан имеет ограниченное применение, приводятся методы крашения этого волокна в смеси с вискозным и ацетатным волокном, шерстью и найлоном различными красителями. П. М.

33748. Усовершенствования в процессе печати кубовыми красителями. Савилл (New developments in vat-dye printing. Saville Arthur K. J.), Amer. Dyestuff Reporter, 1955, **44**, № 4, P105—P107 (англ.)

Предлагается новый метод печати кубовыми красителями, по которому после печатания невосстановленным пигментом и сушки поверх рисунка печатают обычным способом загущенный р-р NaOH и гидросульфита валом со сплошной гравировкой на одновальной машине или на плюсовке и затем пропускают в зрельник, где ткань запаривают ~15 сек. при 101—102°. Затем ткань промывают холодной водой, окисляют и мылуют. В состав загустки входит: 1 ч. 4%-ного альгината натрия и 3 ч. 10%-ного пшеничного крахмала. Можно применять любые загустители, устойчивые к высокой конц-ии NaOH и гидросульфита (трагант, бритишгом, смеси его с крахмалом, этерифицированные крахмалы, напр., флотекс). Найдено, что при конц-ии 5% NaOH и 5% гидросульфита при 50—60%-ном и, даже, 90%-ном отжиме в процессе запаривания не происходит растекания красителя. Для фиксирования достаточно 15 сек. при 101—121°. Преимуществом этого способа является высокая устойчивость печатной краски. О. С.

33749. Применение двуокиси тиомочевины в печатании. Мрёйле (Thioharnstoff-Dioxyd im Textildruck (Manofastverfahren). Mreule Lothar), Melliand Textilber., 1955, **36**, № 4, 373—374 (нем.)

Было проверено применение двуокиси тиомочевины (I), выпускаемой фирмой Hardman and Holden под названием манофаст, при печатании ацетатного волокна, шерсти и шелка кубовыми красителями в отсутствии щелочи; I проявляет сильные восстановительные свойства в кислой среде при т-ре выше 40° согласно схеме: $(NH_2)_2 \cdot C = S(=O)_2 \xrightarrow{\text{запаривание}} NH_2-C(=NH)-S(OH)=O \rightarrow (NH_2)_2CO + H_2SO_2$. В щел. среде аналогичный процесс идет при низких т-рах, вследствие чего в этом случае I не имеет преимущества по сравнению с гидросульфитом. I нерастворима в обычных органич. р-рителях, дает 3%-ные водн. р-ры, имеющие pH 5. Вследствие недостаточной растворимости I вносится в печатную краску в мелкораздробленном состоянии. В печатную краску добавляют в-ва, способствующие набуханию волокна. После печатания и сушки следует запаривание при 102° 10 мин., промывка, обработка нитритом с серной к-той, промывка. Эти данные фирмы подтверждены автором статьи для ацетатного волокна. Им найдено, что при получении белых вытрав-

ных узоров по фону, окрашенному прямыми красителями, способом фотофильмпечати, где высушивание длится долгое время, целесообразна замена ронгалита I, так как I, в противоположность ронгалиту, не разлагается при т-ре ниже 40°. Цветные вытравки с кубовыми красителями не получаются, так как в отсутствии щелочи красители не фиксируются. Хорошую вытравку можно получить, применяя краску, содержащую кубозоль, I и хромовокислый свинец, с последующим запариванием и обработкой горячей соляной к-той. Н. С.

33750. Печатание пигментными красителями. О т о н (Das Drucken mit Pigmentfarben. H o t o n P.), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1954, № 4, 205—207 (нем.)

Приводится описание свойств, способов получения и применения в печатании тканей различных неорганич. и органич. пигментов (кубовые и азокрасители, а также лаки с Al, Ba, Pb, Sn, Zn и таннином). Начало см. РЖХим, 1955, 44366. В. Ш.

33751. Несминаемая отделка тканей из вискозного штапельного волокна. Б е с т - Г о р д о н (Crease-resist finishes on spun viscose rayon fabrics. B e s t - G o r d o n H. W.), Brit. Rayon and Silk J., 1954, 21, № 364, 46—47 (англ.)

Общие сведения о химизме получения мочевиноформальдегидных смол и условиях обработки тканей этими смолами. А. П.

33752. Сушка тканей из природной целлюлозы в процессе отделки. А л ь ш е р, К и ф е р (Ein Beitrag zum Problem der Trocknung von Geweben aus nativer Zellulose in der Hochveredlung. A l l s c h e r R., K i e f e r E r i c h), Textil-Praxis, 1955, **10**, № 1, 86—88 (нем.)

При отделке конденсационными смолами приходится обрабатывать ткань при высокой т-ре. Определяли падение прочности на разрыв и изменение угла сминания хлопчатобумажных тканей (поплин), обработанных смолой преска перманент PAG 8 (180 *г/л*), в присутствии смягчителя эластик D 14 (20 *г/л*) и катализатора D (10 *г/л*). Сушка ткани после пропитки и отжима производилась при 60—180°, влажности воздуха 2—75% и времени прогрева 1—18 мин. Наилучшие результаты получены при сушке ткани при 90°, влажности воздуха 50% и времени сушки 12 мин. В этих условиях падение разрывной прочности ~7%, а рост угла сминания достигает 250% от начальной величины для необработанной ткани. А. П.

33753. Фиксация волокна перлон на различных стадиях его переработки. Ф р ю (Die Fixierung von Perlon in den verschiedenen Stadien der Verarbeitung. F r ü h G.), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1953, № 12, 698—701 (нем.)

Фиксация изделий из перлона производится действием кипящей воды, насыщ. пара, горячего воздуха. При фиксации паром получаются безусадочные и немнущиеся изделия. Вязаные изделия сначала проходят промывку и сушку, а затем фиксацию насыщ. паром; фиксация может проводиться также горячим воздухом и тогда предварительная промывка чистых изделий не является обязательной. Фиксация тканей производится большей частью горячим воздухом без применения ширильных устройств; фиксация на натяжных рамах дает неудовлетворительные результаты. Перед фиксацией ткань промывается для удаления шлихты и загрязнений. А. Р.

33754. Отделка и применение перлона. Б р е н н е к (Matters of interest about finishing and applying perlon. B r e n n e c k e W.), Text. J. Australia, 1954, **29**, № 10, 1226—1229 (англ.)

Общие сведения об условиях отделки, термофиксации, прочного крашения, отбеливания, придания водоотталкивающих свойств и других обработках изделий из перлона. Данные об аналитич. распознавании перлона и найлона, напр. по различной растворимости в 60%-ной CH_3COOH при 100°. В этих условиях обработки перлон растворяется, а найлон не растворяется. А. П.

33755. Химические способы улучшения свойств тканей. Э л л е н и с (How chemicals improve textiles. E l l e n i s E. T.), Mod. Text. Mag., 1955, **36**, № 5, 37, 74, 75 (англ.)

В обзоре приведены свойства некоторых новых синтетич. волокон (арнел, милар, тефлон) и способы получения из них тканей типа фетра. Описаны некоторые в-ва для покрытия технич. тканей (поливинилхлорид), а также отделочные и моющие препараты (силиконы, эмульгаторы). Н. А.

33756. Глицерин в текстильной печати. Л е с с е р (Glycerine in textile printing. L e s s e r M i l t o n A.), Text. Inds, 1955, **119**, № 6, 166—167, 169, 171—172 (англ.)

Описано применение глицерина при печатании различных тканей. Указывается, что введение глицерина в печатную краску улучшает ее эластич. свойства, а также способствует увеличению растворимости многих красителей. Окраски получаются более яркими и прочными особенно в случае кубовых красителей, так как наличие глицерина в печатной краске улучшает условия проявления окраски в зрельнике. Присутствие глицерина в печатной краске устраняет также разрушение волокна, что наблюдается иногда при печатании медноаммиачного шелка с применением камедных загустителей. П. М.

33757. Применение при печатании альгинатов французского производства. В е й м а н (Emploi des Alginates de fabrication française en impression. W e i m a n n C h a r l e s), Teintex, 1955, **20**, № 3, 189, 191—192, 195, 197—198 (франц.)

Описывается применение альгината натрия в качестве загустителя в процессе печатания. С. Б.

33758. Определение белизны тканей при помощи текстильного фотометра ФТ—1. Б е л е н ь к и й Л. И., К а з а н с к а я М. Е., Х а з а н о в В. С., Ю р о в С. Г., Текстильная пром-сть, 1955, № 4, 43—47

Описан дифференциальный фотоэлектрич. фотометр, характеризующийся применением ряда параллельно включенных вакуумных сурьмяно-цезиевых фотоэлементов СЦВ-4, гальванометра и серии монохроматич. стеклянных светофильтров. При определениях коэфф. яркости текстильных материалов достигнута различительная способность ±0,1% и воспроизводимость ±0,2%. Предложено характеризовать «белизну» двумя показателями: монохроматич. коэфф. яркости при λ_1= 400—480 *мμ* и отношением коэфф. яркостей при λ_1 и λ_2= 500—560 *мμ* (60—80 *мμ* — ширина полосы пропускания соответствующих светофильтров). Л. Б.

33759. Определение pH и погрешности колориметрических измерений в процессах отделки текстильных изделий. А д р и а н (Determinarea pH-ului şi erori la măsurarea colorimetrică în operaţiile de finisare textilă. A d r i a n C.), Ind. textilă, 1955, **6**, № 2, 65—71 (рум.; рез. русс.)

Химическая отделка текстильных изделий (беление, крашение) требует постоянного определения pH рабочих р-ров. Рассматриваются преимущества и недостатки существующих методов определения pH: электрохимических (водородным, хингидронным, сурьмяным и стеклянным электродами) и колориметрических, при помощи индикаторов. Приводятся таблицы погрешностей при измерении pH благодаря присутствию в рабочих р-рах нейтр. солей, белков, коллоидов, вспомогательных в-в (смачивателей, закрепителей пря-

мых красителей и др.) катионного, анионного и неионного характера. Г. М.

33760. Пятна на шерстяных тканях, образующиеся в процессах отделки.— (Flecken in der Wollausrüstung. Taches métalliques et autres sur les tissus de laine.—), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1954, **9**, № 8, 359—367, № 10, 518—528 (нем.); Monit. text., 1954, **16**, № 9, 101, 103, 105, 107, 108, 111, 112, 114, 117, 118 (франц.)

В обзоре, составленном научно-технич. отделом Международного секретариата шерстяной пром-сти, описаны источники образования на шерстяных тканях пятен различного происхождения (от металлов, дубильных в-в дерева, плесени и грибков, жиров и масел, пигментов и компонентов краски для таврения овец и др.), их влияние на внешний вид и разрушение изделий, методы распознавания природы пятен, способы их предупреждения и устранения. А. М.

33761 П. Шлихтование текстильных волокон (Sizing textile fibres) [Manufactures de Produits Chimiques du Nord Etablissements Kuhlmann]. Англ. пат. 701655, 30.12.53 [Dyer, 1954, **111**, № 3, 191—192 (англ.)]

Вискозную пряжу в мотках или бобинах шлихтуют смолами, образуемыми ненасыщ. углеводородами с высоким мол. весом и высоким иодным числом, выделяющимися при очистке нефти. Они применяются в виде р-ра в органич. р-рителе, напр., бензине или CCl_4 или в виде водн. эмульсий, без применения органич. р-рителей. Расшлихтовку ткани производят в присутствии мыла и щелочи. Пример: вискозную пряжу погружают в р-р 8 ч. смолы с иодным числом 200, полученной при очистке нефти и известной под названием «петропон 2138», в 56 ч. бензина, отжимают и сушат. После выдержки при обычной т-ре в течение 18 час. нити становятся полностью ошлихтованными. О. С.

33762 П. Метод очистки тканей из стеклянных волокон. Болз (Method of cleaning glass cloth. Balz Emil H.) [Glass Fibers Inc.]. Пат. США 2674549, 6.04.54

Для удаления крахмально-масляного шлихтующего материала из ткани из стеклянного волокна ее пропитывают водн. р-ром разлагающегося при нагревании хлората щел. или щел.-зем. металла, способного при этом выделять кислород, и нагревают до т-ры, достаточной для разложения хлората и шлихты. О. С.

33763 П. Отбеливание белковых волокон (Bleaching of proteinaceous substances) [Tennants Consolidated, Ltd]. Англ. пат. 708561, 5.05.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 7, 318 (англ.)]

Предложен способ отбеливания белковых волокон хлоритом и перекисью или солью надкислоты с последующей обработкой восстановителем. Рекомендуется отбеливание проводить в три ступени: 1) обработка солью надкислоты с высоким окислительным потенциалом, напр. персульфатом, 2) обработка хлоритом щел. или щел.-зем. металла и 3) обработка бисульфитом, гидросульфитом, формальдегидом или мочевиной. Е. Т.

33764 П. Порошкообразные и легко растворимые оптически отбеливающие средства. Флек (Pulverizable and readily soluble brightening agents. Fleck Fritz) [Sandoz A.-G.]. Пат. США 2654713, 6.10.53

Порошкообразные оптически отбеливающие средства содержат 4-метил-7-диэтиламинокумарин (I) или его соль с растворимой в воде к-той, а также растворимую в воде твердую соль сильной минер. к-ты, взятую в кол-ве, в несколько раз превышающем кол-во I. В. У.

33765 П. Нерастворимые азокрасители и способ крашения и печатания ими (Colorants azoiques, matieres fibreuses teintes ou imprimees avec ces colorants et procede de preparation de ces divers produits) [Farbwerke Hoechst. Vormals Meister Lucius und Bruning]. Франц. пат. 1039287, 6.10.53 [Teintex, 1954, **19**, № 3, 201 (франц.)]

Способ прочного крашения и печатания азокрасителями состоит в том, что в молекулу красителей или промежуточных продуктов для их получения предварительно вводят группы общей ф-лы: $—SO_2—CH(R)—CH(R')—X$ (R — H, галоид или алкил, R' — H или алкил, X — галоид). Ткань, после обработки указанными соединениями, подвергают действию щел. агентов, которые переводят краситель на волокне в нерастворимое состояние. Кроме того, при расщеплении кислотного остатка освобождается винильная группа, способная реагировать с активными группами волокна. Способ может быть применен для крашения целлюлозных и животных волокон, ацетилцеллюлозы, полиамидов, кожи, бумаги и т. д. О. С.

33766 П. Способ получения окрасок и цветных эффектов на различных текстильных изделиях. Пирер, Шуберт (Verfahren zur Erzeugung von Färbungen und farbigen Effekten auf Textilien aller Art. Pierer Heinz, Schubert Ernst). Пат. ФРГ 923005, 31.01.55 [Textil-Praxis, 1955, **10**, № 4, 400 (нем.)]

Для получения окрасок на целлюлозных тканях применяются компоненты, способные к образованию как красителей, так и смол, компоненты, способные к образованию смол, и компоненты, способные к образованию красителей. Продукт р-ции наносится на волокно или же р-ция проводится на самом волокне, которое затем подвергается термообработке. Нанесение компонентов р-ции может производиться последовательно из нескольких ванн с промежуточной сушкой. На материал, пропитанный отдельными компонентами, можно наносить катализаторы. М. А.

33767 П. Способ закрепления пигментов на волокнистых материалах. Рат, Бестиан, Хейна (Verfahren zum Befestigen von Pigmenten auf Fasergut. Rath Julius, Bestian Herbert, Heyna Hans) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius and Brüning. Пат. ФРГ 912451, 31.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 4, 928 (нем.)]

На волокнистый материал наносят пигмент, высокомолекулярные соединения, содержащие карбоксильные группы (эфиры карбоксицеллюлозы, полиакриловые к-ты или смешанные полимеры) и соединение ф-лы: $[CH_2 \cdot CH_2 \cdot N \cdot C_2H_4 \cdot NH\,CO]_2$ или его производные, содержащие вместо остатка этиленимина другие α, β-алкилениминоостатки. После промежуточной сушки текстильный материал запаривается. П. Ч.

33768 П. Процесс получения на ткани рисунка, комбинированного со стойкой механической отделкой (Processes for producing on woven materials pattern effects combined with permanent mechanical effects) [Heberlein and Co. A-G.]. Англ. пат. 716002, 22.09.54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, **70**, № 12, 593 (англ.)]

Ткань из смешанной пряжи натуральных или искусств. целлюлозных волокон и целлюлозных волокон, подвергнутых предварительно нитрованию, печатают не полностью конденсированной синтетич. смолой, подвергают механич. отделке для придания глянца или тиснения, нагревают и затем обрабатывают NaOH, чтобы разрушить нитросоединения целлюлозы на ненапечатанных местах. На механич. отделку обработка щелочью не оказывает влияния. З. П.

33769 П. Способ получения копий с оригинала рисунка. Рошкайнд (Verfahren zum Herstellen von Nachbildungen einer Vorlage. Rcshkind Al-

l a n I.) [A. B. Dick Co.]. Пат. ФРГ 898905, 7.12.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 6, 1421 (нем.)]

Оригинал кладут на ткань, пропитанную в-вом, изменяющим окраску под действием тепла, напр., солянокислым анилином. При облучении ИК-лампой лучи поглощаются в местах, имеющих рисунок, которые при этом нагреваются, вследствие чего рисунок переносится с оригинала на ткань. Кроме солянокислого анилина, применяют $AlCl_3$, $BiCl_3$, $FeCl_3$, $CuSO_4$, азотнокислый анилин, $CuBr_2$, индофенол или эти соединения в смеси с водорастворимыми производными целлюлозы, сахаром или крахмалом. П. Ч.

33770 П. Способ растворения полиамидов. Вундерер, Херман (Verfahren zum Lösen von Superpolyamiden. W u n d e r e r A n t o n, H e r r m a n n O t t o) [Kalle und Co. A.-G.]. Пат. ФРГ 878712, 5.06.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 6, 1385 (нем.)]

Полиамиды или сополиамиды растворяются в горячей смеси алифатич. Cl-замещ. углеводородов, низших алифатич. спиртов и воды, напр. 10—20% воды, 40—60% CH_2Cl_2 и 30—40% CH_3OH. 10 ч. сополиамида из 60 ч. гексаметиленадипамида и 40 ч. ε-капролактама растворяют в 90 ч. смеси из 62,5% CH_2Cl_2, 27,5% CH_3OH и 10% H_2O. Р-р пригоден для апретирования. З. Б.

33771 П. Повышение несминаемости текстильных изделий и применяемые для этого составы, содержащие комплексные соединения мочевины. Квель (Process for increasing the crease resistance of textiles and urea-komplexformaldehyde treatment baths for use therein. Q u e h l K.). Англ. пат. 703432, 3.02.54 [Dyer, 1954, 111, № 6, 425—426 (англ.)]

Предложено в качестве компоненты для образования смолы применять вместо мочевины ее комплексные соединения, напр. $[Zn(CON_2H_4)_6]SO_4$, $[Mg(CON_2H_4)_6]Cl_2$, $[Mg(CON_2H_4)_6]SO_4$, $[Al(CON_2H_4)_6](HCOO)_3$. Они могут быть получены при нагревании рассчитанных кол-в солей металлов и мочевины при 50—70°. В этих соединениях мочевина связана достаточно прочно для того, чтобы не сразу конденсироваться с формальдегидом с образованием синтетич. смолы. Материал, пропитанный таким р-ром, может быть высушен и подвергнут термич. обработке при т-ре ~90°. Ванна для пропитки устойчива, пропитывающий р-р может проникать в аморфные области волокон. В ванну можно добавлять другие компоненты, напр., для придания волокну водоотталкивающих свойств. П р и м е р: 7 *кг* $[Al(CON_2H_4)_6](HCOO)_2OH$ растворяют в небольшом кол-ве горячей воды, добавляют холодной воды и 25 *кг* 40%-ного формалина, смесь разбавляют водой до 100 *л*. Через ванну пропускают льняную ткань, которую после отжима высушивают при 90° на раме. Эта обработка увеличивает несминаемость ткани. У необработанной ткани угол при определении сминаемости 65°, а после обработки 118°. Эффект отделки устойчив к стирке. Н. С.

33772 П. Способ прочной к стирке отделки, придающей несминаемость текстильным материалам (Verfahren zur Erzielung erhöhter Waschbeständigkeit-knitterfesten Textilgutes) [Chemische Fabrik Theodor Rotta]. Пат. ФРГ 906326, 11.03.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 37, 8482 (нем.)]

Вискозную ткань, с целью набухания, обрабатывают в р-ре, забуференном мочевиной и содержащем на 100 ч. воды 100 ч. $CaCl_2$ и 60 ч. $ZnCl_2$, промывают, высушивают, обрабатывают при 60—70° р-ром, содержащим в 100 ч. воды 6,5 ч. буры и 2 ч. сульфированного жира, и высушивают при 60°. Н. С.

33773 П. Способ отделки целлюлозных материалов (Process for the production of finishing effects on cellulose textile materials) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik]. Англ. пат. 720387, 15.12.54 [Brit. Rayon and Silk J., 1955, 31, № 370, 82 (англ.)]

Для уменьшения сминаемости, набухания и повышения прочности в мокром состоянии вискозные штапельные волокна и хлопковые ткани пропитывают жидкостью, содержащей метилольные производные момоуреинов и катализатор с кислой р-цией(напр.,соли аммония). Затем пропитанные волокна и ткани сушат при 40—85° и нагревают непродолжительное время при 110—140°. Прочность на истирание обработанных волокон и тканей повышается. Для получения постоянных тисненых рельефных эффектов и повышения водоустойчивости в пропитывающую жидкость добавляют высокомолекулярные полигликолевые эфиры, поливинилпирролидин, винилимидазол, продукты омыления полиакрилонитрила или эфиры полиакриловых к-т и т. д. П. Ч.

33774 П. Способ модификации целлюлозных волокон щелочными растворами биурета меди или никеля. Калер, Баласса, Росс (Method of modifying cellulose fibers with alkali solutions of copper or nickel biuret. K a h l e r W i l l i a m H a r l o w, B a l a s s a L e s l i e L., R o s s H e r b e r t F.) [Hathaway Manufacturing Co.]. Пат. США 2702228, 15.02.55

Для уменьшения усадки и увеличения блеска и жесткости материалов, содержащих преимущественно целлюлозные волокна, их обрабатывают водн. р-ром гидроокиси щел. металла, содержащего 1—6 молей щелочи, а также биурет меди; кол-во биурета составляет 0,5—80 *г/л*, кол-во меди 0,0025—0,25 *моль/л*. Когда целлюлозные волокна набухнут и прожелатинируют в этом р-ре, материал вынимают из р-ра в натянутом состоянии, отмывают указанные реагенты и затем сушат. П. Ч.

33775 П. Обработка текстильных материалов из белковых волокон. Кропа, Найгист (Treatment of protein-containing textile materials and products thereof. K r o p a E d w a r d L., N y g u i s t A r t h u r S.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 489372, 6.01.53

Способ улучшения свойств текстильных материалов из белковых волокон (уменьшение способности к усадке и свойлачиванию) состоит в том, что материал сначала пропитывается р-ром сополимера 2—20% малеинового ангидрида и 98—80% низшего алкильного эфира акриловой к-ты в инертной летучей органич. жидкости, после чего нагревается для удаления р-рителя и отверждения продукта полимеризации. Содержание водонерастворимого сополимера в сухом материале $\geqslant 2\%$ от его веса. Шерсть с пониженной способностью к усадке получается пропитыванием ее водонерастворимой смесью, содержащей сополимер 10% малеинового ангидрида и 90% этилакрилата. Содержание водонерастворимого сополимера 3—15% от веса необработанной шерсти. А. П.

33776 П. Способ обработки гигроскопичных текстильных материалов. Дриш, Бонне (Process of treating absorbent textiles and product thereof. D r i s c h N i c h o l a s, B o n n e t A n d r é) [Comptoir des Textiles Artificiels]. Канад. пат. 497743 17.11.53

Способ уменьшения гигроскопичности или способности к набуханию текстильного материала из регенерированной целлюлозы и понижения его усадки без существенного изменения степени полимеризации. Материал помещают в закрытый котел, выкачивают из него воздух для удаления кислорода (напр., до остаточного давления ниже 100 *мм* рт. ст.) и затем вводят в котел сухой насыщ. пар под давл. 1,5—15 *кГ/см²*. Длительность обработки от нескольких минут до 4 час., причем она изменяется обратно давлению. О. С.

33777 П. Водоотталкивающие составы. Мейлендер (Water-repelling composition. Mailander Norman G.) [S. C. Johnson and Son, Inc.]. Пат. США 2669524, 16.02.54

Раствор для придания ткани водоотталкивающих свойств состоит в основном из 1—10 вес.% нефтяных парафинов или полимеризованного октадецилвинилового эфира, 1—3% этоксида циркония и р-рителя, представляющего собой летучие жидкие ароматич. углеводороды или жидкие алифатич. галоидированные углеводороды. Р-ритель составляет большую часть этого р-ра. О. С.

33778 П. Отделка тканей. Скуайр, Макинтайр (Woven fabrics. Squier R. C., Macintyre W. R.) [Bacroft J. and Sons Co.]. Англ. пат. 700755, 9.12.53 [Dyer, 1954, **111**, № 2, 112 (англ.)]

Для устранения способности ткани из синтетич. волокон поглощать и удерживать влагу ее обрабатывают водн. р-ром, суспензией или эмульсией термореактивной смолы, затем сушат и подвергают механич. прессованию и нагреванию. Пример: найлоновую ткань пропитывают на плюсовке водн. р-ром, содержащим 34 *г/л* мочевиноформальдегидной смолы (50%) и 5 *г/л* NH_4CNS, отжимают до 42%-ного привеса, тотчас же сушат при 93° до содержания влаги 3%. Затем ткань охлаждают на охлаждающих барабанах для предотвращения излишней полимеризации смолы. После этого на ткани получают рельефный рисунок на машине, верхний стальной гравированный вал которой нагрет до 225°, а нижний мягкий (из хлопка и шерсти) не нагрет; давление на машине 45 *кг* на 1 *см* вала. Затем ткань нагревают 5 мин. при 150°, промывают теплой водой и сушат. О. С.

33779 П. Ткани из гидрофобных волокон (Fabrics of hydrophobic fibers) [Joseph Bancroft and Sons Co.]. Австрал. пат. 156356, 20.05.54

Ткань, содержащая в основном гидрофобные синтетич. волокна с т-рой плавления выше 200°, обрабатывается термореактивной смолой, превращенной при нагревании в водонерастворимое состояние. Содержание смолы в ткани 0,5—15% от веса сухой ткани. После обработки смолой ткань отличается малым поглощением влаги. А. П.

33780 П. Способ обработки текстильных материалов (Treatment of textile materials) [Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization]. Австрал. пат. 161602, 17.03.55

Текстильные материалы из найлона, хлопка, вискозных и других волокон (кроме волокон животного происхождения) обрабатывают р-ром в органич. р-рителе высокомолекулярного синтетич. линейного полиамида, замещ. алкоксиметильной и оксиметильной группами, присоединенными к азоту. Кол-во полиамида не более 10% от веса необработанного текстильного материала. В. З.

33781 П. Получение устойчивых к истиранию тканей (Abrasion resistant fabrics) [Tootal Ltd]. Австрал. пат. 159688, 25.11.54

Ткани, состоящие (частично или полностью) из целлюлозных волокон, обрабатывают водн. р-ром компонентов, образующих меламиноформальдегидную смолу или смешанную меламиноформальдегидную и мочевиноформальдегидную смолу в присутствии кислого катализатора, затем сушат и нагревают в атмосфере, содержащей не менее 10% перегретого пара. Ткани, обработанные этим способом, имеют большую устойчивость к истиранию по сравнению с тканями, которые нагревались в атмосфере, не содержащей или содержащей лишь незначительное кол-во перегретого пара. П. Ч.

33782 П. Обработка тканей продуктами поликонденсации (Porcess for the treatment of fabrics with resinous condensation products) [Tootal Broadhurst Lee Co., Ltd]. Англ. пат. 713001, 713002, 4.08.54 [J. Soc. Dyers and Coldurists, 1954, **70**, № 10, 474—475 (англ.)]

Для получения целлюлозных и гидратцеллюлозных материалов с повышенной устойчивостью к истиранию их пропитывают продуктами неполной конденсации мочевины или меламина с формальдегидом. Если сушку пропитанных материалов проводить в атмосфере, содержащей не менее 10% перегретого пара, то отношение формальдегида к мочевине может быть выше, чем 1,6 : 1. П. Ч.

33783 П. Прокладочная ткань для штучных изделий и метод ее изготовления. Гиллеспи (Textile interliner fabric for garments and method of making the same. Gillespie Robert H.) [The Kendall Co.]. Пат. США 2646374, 21.07.53

Прокладочная ткань, предназначенная для приклеивания к лицевым тканям действием нагревания и давления, получается путем покрытия ткани эмульсией поливинилхлорида (**I**) эмульсионной полимеризации с высоким мол. весом в поливинилхлориде (**II**), имеющем низкую степень полимеризации. **I** должен иметь средний мол. в. > 20 000 и содержание винилхлорида к весу полимера > 90%. **II** должен обладать средним мол. в. 5 000—16 000, содержанием винилхлорида к весу полимера >60% и содержанием пластификатора в пределах 37—58% к общему весу полимера. Получаемые по этому способу ткани предназначены для изготовления воротничков, манжет, манишек и т. д., устойчивых к стирке и сохраняющих первоначальную мягкость, гибкость и несминаемость во время носки. В. Ш.

33784 П. Способ улучшения качества натуральных или искусственных волокон, пряжи и тканей (Verfahren zur Erhöhung des Gebrauchswertes von natürlichen oder künstlichen Fasern und Seiden oder Garnen und Geweben aus diesen Materialien) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 918264, 25.10.54 [Textil-Praxis, 1955, **10**, № 2, 196 (нем.)]

Текстильные материалы обрабатывают р-ром, содержащим α-галоидзамещенные простые эфиры гликолей или продукты присоединения этих эфиров к третичным аминам. После отжима волокна сушат и затем нагревают при 80—150°. Если применяемое для обработки в-во имеет кислую р-цию, добавляют буферное соединение для нейтр-ции к-ты. П. Ч.

33785 П. Получение карбоксиметилированных хлопковых волокон, пригодных для переработки в пряжу. Дол, Рид, Рейнхардт (Spinnable carboxymethylated cotton fibers and their production. Daul George C., Reid John D., Reinhardt Robert M.). Пат. США 2663615, 22.12.53

Усовершенствование процесса получения целлюлозных волокон, содержащих одну карбоксиметильную группу на каждые 5—40 глюкозных остатков заключается в следующем: целлюлозные волокна, годные для переработки в пряжу, пропитывают сначала водн. р-ром $ClCH_2COOH$, а затем водн. р-ром, содержащим 20—50% гидроокиси щел. металла и р-цию ведут до тех пор, пока не будет введена одна карбоксиметильная группа на 5—40 глюкозных остатков; после механич. удаления водн. отработанного р-ра промывают обработанный целлюлозный материал смешивающейся с водой органич. жидкостью, относящейся к группе алканолов и алканонов, содержащих не более четырех атомов C; указанная органич. жидкость содержит 1—30% воды; полученное крепкое, эластичное карбоксиметилированное волокно подвергают переработке в пряжу. А. Я.

33786 П. Способ обработки текстильных материалов двуокисью кремния. Никкерсон (Process of

treatment of textile material with silica. Nickerson Ralph F.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2701218, 1.02.55

Текстильные материалы из штапеля или трикотажные изделия из волокон, содержащих амидные группы, замачивают при модуле ванны: от 5 : 1 до 50 : 1 в водн. р-ре (pH 3—6,5), содержащем 0,5—4% (от веса сухого материала) колл. SiO_2 и сульфат или хлорид аммония или щел. металла. Кол-во соли и время обработки должны обеспечить достаточно полное поглощение материалом всех колл. частиц SiO_2. П. Ч.

33787 П. **Применение тканей, фетра или бумагоподобных материалов из высокополимерных углеводородов в качестве мембран для диализа щелочных жидкостей** (Verwendung von Geweben, Filzen oder papierartigen, flachenförmigen Gebilden aus hochpolymeren Kohlenwasserstoffen als Dialysiermembran für alkalische Flussigkeiten) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 886885, 17.08.53, 893493, 15.03.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 12, II 813 (англ.)]

Полупроницаемые мембраны получаются погружением ткани из поливинилхлоридных волокон сначала в р-р $ZnCl_2$, потом в р-р NaOH, с последующей отмывкой щелочи. Я. К.

33788 П. **Покрытые искусственными смолами ткани и способ их получения.** Джеймс, Лаверинг (Coated webs and process of making them. James Raymond W., Lovering David W.) [Arthur D., Little, Inc.]. Канад. пат. 499191, 12.01.54

Композиция для покрытия тканей состоит из частиц поливинилхлорида (со средним диаметром $\leqslant 10\ \mu$ и с содержанием винилхлорида $\geqslant$85 вес.%) и пластифицирующей смеси (в кол-ве 50—80 вес. ч. на 100 вес. ч. смолы), состоящей из р-рителя смолы (в кол-ве 0,5—15% от веса смолы) и нерастворяющего пластификатора. Входящий в пластифицирующую смесь р-ритель для смолы имеет скорость испарения не меньше, чем диметилфталат, а не растворяющий смолу пластификатор обладает скоростью испарения меньшей, чем у диметилфталата. Р-ритель, добавленный в кол-ве 9 вес. ч. к 1 вес. ч. указанной выше тонкоизмельченной смолы, при нагревании полученной смеси ниже ее точки кипения, но не выше 150° и охлаждении ее до комнатной т-ры образует золь. Пластификатор же, добавленный в кол-ве 9 вес. ч. к 1 вес. ч. смолы, при тех же условиях образует гель. Процесс изготовления композиции для покрытия заключается в совместном растирании 100 вес. ч. указанного поливинилхлорида с 50—80 вес. ч. пластифицирующей смеси до наступления частичной сольватации частиц смолы. Перед нанесением на поверхность ткани состав разбавляется летучими нефтяными углеводородами в кол-ве 25 вес. ч. на 100 вес. ч. смолы. Процесс покрытия состоит в нанесении композиции на ткань и окончательном формировании покрытия при 121—205° до полной сольватации смолы. М. В.

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

33789. **Лечебные препараты из лесных отходов.** Подвысоцкая О. Н., Тр. Ленингр. лесотехн. акад., 1955, № 72, 145—146

Лесотехнической академией им. С. М. Кирова предложен ряд препаратов, полученных из отходов от обработки дерева: фитостерин, хвойная хлорофилло-каротиновая паста, применяемая при язвенных процессах и дерматитах и для изготовления плотного натронного мыла, и иодфитолизин-препарат из хлорофилло-каротиновой пасты с добавленным в кол-ве 7,5% иодом; после облучения УФ-светом применяется для лечения эпидермомикоза. Ю. В.

33790. **Ультразвук и его применение в фармацевтической промышленности.** Шималяк (Der Ultraschall und seine Anwendungsmöglichkeiten in der Pharmazie. Šimaljak J.), Pharmazie, 1955, 10, № 1, 8—14 (нем.)

Ультразвук (УЗ) может применяться для получения суспензий и эмульсий, для диспергирования твердых в-в в жидкостях, для ускорения кристаллизации, для экстрагирования активных в-в из растительных и животных тканей, для стерилизации. Результаты опытов с р-рами красителей показывают, что под действием УЗ в р-ре происходят окислительно-восстановительные р-ции и явления ионизации, могущие привести к разложению стерлизованного или экстрагированного УЗ материала. З. Б.

33791. **Высушивание в замороженном состоянии вакуум-возгонкой.** Беккетт (Freeze drying — vacuum sublimation. Beckett L. G.), Scient. Instrum., 1953, Suppl., № 1, 66—68 (англ.)

Краткое описание способов и аппаратуры. О. М.

33792. **Лекарственные средства.** Кушинский (Wichtige neue Arzneimittel. Kuschinsky G.), Dtsch. med. Wochenschr., 1954, 79, № 33/34, 1226 (нем.)

Салициламид (I) и гентизиновая к-та (II) действуют так же, как давно известные салициловые препараты, но значительно менее токсичны, даже в высоких дозах; препараты — Salizell и драже Rheumasan оба представляют смесь I и II. Препараты витамина B_{12} (III) для инъекций: Cytobion, Docigram, Dociton, Rubiviton, Tenelon forte, Vicotrat; препарат III per os: драже Cytobion. Фурацин (IV) (семикарбазон 5-нитро-2-фуральдегида) — активен при незначительной общей токсичности против грамнегативных и грампозитивных организмов, против кокков, туберкулезных палочек и *Coli*-бактерий, в небольшой мере против *Tetanus*, применяется при лечении инфицированных ран, ожогов, в дерматологии, лечении гнойных конъюктивитов и кератидов, также при инфекциях слуховых путей; препараты: мазь Furacin (0,2% IV в полигликолях), глазная мазь Furacin 1% IV в вазелине, отвечающем требованиям применения в офтальмологич. практике. Ю. В.

33793. **Подделка мексиканского опиума.** Соди-Пальярес, Мейран-Гарсия (Adulteration of mexican opium. Sodi Pallares Ernesto, Meyrán Garcia Sergio), Bull. Narcotics, 1954, 6, № 3—4, 16—17 (англ.)

Описан случай подделки мексиканского опиума, приведены методы анализа примесей (крахмал, целестит). Ю. В.

33794. **Влияние различных физико-химических факторов на устойчивость каротина в растворах.** Шнайдман Л. О., Дульчина Б. М., Павлова А. М., Тр. Всес. н.-и. витаминного ин-та, 1954, 5, 51—64

Исследовалась устойчивость каротина (I) в бензиновых и масляных р-рах. В бензиновых р-рах изучалось влияние нагревания, света, к-ты, щелочи, O_2 воздуха. В масляных р-рах в глубоком вакууме — влияние нагревания, света и растворенного воздуха. Установлено, что основным и р шающим фактором, влияющим на распад I, явля тся O_2 воздуха; щелочи не оказывают влияния на проц сс распада I. Т-ра, свет, к-ты оказывают каталитич. действие лишь при наличии в р-ре O_2 воздуха. Рекомендуется на всех этапах произ-ва уменьшить аэрацию; воздух из тары и р-ра вытеснять углекислотой. С. Н.

33795. **Соль N-N'-дибензилэтилендиамина с пенициллином.** Штернб рг, Сегал (Sarea de NN'-dibenziletilendiamina a penicilinei. Sternberg

XUM

M., S e g a l A.), Rev. chim., 1955, 6, № 1, 50 (рум.)
Соединение N,N′-дибензилэтилендиамина с пенициллином (I) применяется в лечении скарлатины, болезней дыхательных путей, ревматизма, эндокардита, а также сифилиса и гонорреи; I не разлагается желудочным соком, так что может приниматься внутрь. По принятому в Центральном Фармацевтич. ин-те методу этилендиамин конденсируют с бензальдегидом, полученный бензилиденэтилендиамин восстанавливают металлич. Na в абс. бутаноле и солянокислую соль дибензилэтилендиамина непосредственно вводят в р-цию с пенициллином, не переводя в ацетат. I представляет собою белый кристаллич. порошок без запаха и вкуса, нерастворимый в воде, мало растворимый в спирте и ацетоне, кристаллизуется из бутанола; т. пл. 126°; биологич. активность 1200 *ед/мг*. З. Б.

33796. Хранение шиповника. Н и к о л а е в Р. П., Б а б и ч е в а О. И., Тр. Всес. н.-и. витаминного ин-та, 1954, 5, 100—119
Установлено, что влажность является важнейшим фактором, обусловливающим размеры потерь аскорбиновой к-ты при хранении шиповника; большое влияние оказывает также температурный фактор. Рекомендуется окуривание сернистым ангидридом плодов шиповника, имеющих обычную в произ-ве влажность (около 14%); подсушивание плодов до остаточной влажности 5% и хранение высушенных плодов в герметич. таре или в малопроницаемых крафтпакетах. С. Н.

33797. Смывающиеся мазевые основы. Н ь ю м а н, М и л л е р т (Washable absorption bases. N e w m a n H a r v e y, M i l l e r t O. H.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Pract. Pharmacy Ed., 1954, 15, № 1, 36—38 (англ.)
Приведен ряд рецептур для получения легко смывающихся основ для изготовления мазей, в частности глазных, обладающих способностью поглощать 50—150% воды и смешиваться с жирами; описанные составы хорошо совместимы с разнообразными лекарственными в-вами, не препятствуют проникновению последних в кожу, трудно теряют воду, не изменяются при низкой т-ре, позволяют изготовлять мази любой консистенции и не оказывают раздражающего действия на кожу. Ю. В.

33798. О смываемых мазях «масло в воде». Сообщение 4. М ю н ц е л ь, А м м а н (Beiträge zur Kenntnis der abwaschbaren Fett-in-Wasser-Salben. 4. Mitteilung. M ü n z e l K., A m m a n n R.), Pharmac. acta helv., 1954, 29, № 3, 91—103 (нем.; рез. франц., англ.)
Стеаратные мази (I), применяемые преимущественно в косметич. практике, представляют собой суспензии частичек стеариновой к-ты (II) в геле мыльного стеарата и принадлежат к категории смываемых суспензионных гидрогелей. В состав I входят: II, щелочь (III), для частичной нейтр-ции II, вода и глицерин. В качестве III применяют: NaOH, Na_2CO_3, $Na_2B_4O_7$, KOH, K_2CO_3, NH_4OH или амины (напр., триэтаноламин). Приведен примерный состав I, а также ф-ла расчета III, требующейся для получения мыла. Для получения I расплавленную при 70° II частично превращают в мыло, частично она эмульгируется. При охлаждении нейтрализованная II образует гидрогель; избыток II частично остается в мицеллах мыла, частично образует суспендированные частички стеарина, так называемого «перламутрового блеска». Установлено влияние избытка II на мазеобразный характер конечного продукта. Описаны условия образования гелей I в отсутствие избытка II. Установлена миним. конц-ия стеаратов Na, K, NH_4 и триэтаноламина, которая необходима при комнатной т-ре для образования простого мыльного гидрогеля. Сообщение 3 см. РЖХим, 1956, 26919. Л. М.

33799. Восстановительная способность мазевых основ и другого фармацевтического сырья. Ф и д л е р, Ш и р м е р (Über das Reduktionsvermögen von Salbengrundlagen und anderen pharmazeutischen Rohstoffen. F i e d l e r H e r b e r t P., S c h i r m e r I l o n a), Parfüm. und Kosmetik, 1954, 35, № 3, 89—90 (нем.; рез. франц., англ.)
Восстановительная способность мазевых основ и другого фармацевтич. сырья является константой, характеризующей их качество. Метод Цингхейма для определения восстановительной способности основан на появлении красного окрашивания после растирания испытуемого в-ва с хлористым 2,3,5-трифенилтетразолом в качестве индикатора и облучения в течение 10—15 мин. УФ-лучами. При проверке этого метода оказалось, что раздельное определение продуктов большей частью дает положительный результат, но добавление другого сырья маскирует восстановительную способность. А. Б.

33800. Сообщения комиссии по фармацевтическим вопросам (Publicações da comissão de padronização farmacêutica), Rev. quim. e farmac. Rio de Janeiro, 1953, 18, № 12, 13—16, 19—22, 25—28, 31—32 (порт.)
Разработаны фармакопейные статьи для хлоргидрата и сульфата морфина, осарсола (ацетарсола), *n*-аминосалициловой к-ты, бромида и метилсульфата прозерина (неостигмина), хлоргидрата папаверина, кордиамина (никетамида), коразола (пентетразола) и сульфамеразина. М. К.

33801. Спектрофотометрическое определение ацетилсалициловой и салициловой кислот. Т и н к е р, М а к - Б е й (Spectrophotometric determination of acetylsalicylic and salicylic acids. T i n k e r R a n d a l l B., M c B a y A r t h u r J.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1954, 43, № 5, 315—317 (англ.)
Предложен простой и быстрый способ спектрофотометрич. определения ацетилсалициловой к-ты (I) как таковой и в таблетках и капсулях, а также салициловой к-ты (II); максимум абсорбции р-ров I и II в хлф. при 278 и 308 *мμ*; точность определения I и II не менее ± 0,2%. Ю. В.

33802. Сравнение спектрофотометрического метода определения теофиллина в лекарственных препаратах с методом титрования Ag-солью. К о м е р, Х и л т и (A comparison of a spectrophotometric and the silver salt titration methods for the determination of theophylline in various pharmaceuticals. C o m e r J. P., H i l t y W. W.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1954, 43, № 5, 287—290 (англ.)
При определении теофиллина (I) в его препаратах принятым методом титрования Ag-солью возможны неточности, обусловленные некоторой растворимостью Ag-соли I в водн. NH_3 и затруднением в определении конца титрования в случае окрашенных р-ров. Авторы предлагают спектрофотометрич. способ определения I в порошках, р-рах для инъекции, капсулях, таблетках и суппозиториях путем определения максимума поглощения р-рами I в 0,1 н. HCl при 270 *мμ*. Сравнение обоих методов определения I показывает, что спектрофотометрич. метод дает или сходящиеся или более точные результаты и требует меньшей затраты времени. Ю. В.

33803 Д. «Прострел чернеющий» как источник новых лекарственных препаратов. К у р и л е н к о М. И. Автореф. дисс. канд. фармацевт. н., Моск. фармацевт. ин-т, М., 1955

33804 П. Очистка растворов инозита. Т о м а с (Refining of inositol solutions. T h o m a s M c C a l l i p J.) [A. E. Staley Manufacturing Co.]. Канад. пат. 506177, 28.09.54

Для очистки водн. р-ров сырого инозита, получаемых в результате обработки фитина водн. средой до образования гидролизатов, конечный pH которых не должен превышать 9, последние обрабатывают гидроокисью щел.-зем. металла до pH $\geqslant 9$, после чего р-р нагревают до т-ры $\geqslant 50°$, отделяют твердый осадок, фильтрат подкисляют до pH$\leqslant 6,5$ к-той, дающей труднорастворимые соли со щел.-зем. металлами (напр., H_3PO_4), обрабатывают для обесцвечивания углем и фильтруют. Я. К.

33805 П. Способ получения производных диарилсульфонов. Грундман (Verfahren zur Herstellung von Diarylsulfonabkömmlingen. Grundmann Christoph) [Deutsche Hydrierwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 873548, 16.04.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 6, 1309 (нем.)]

Для получения диарилсульфонов ф-лы n-X-C_6H_3($м$-SO_2-Alk)-SO_2-C_6H_4X'-n, где X и X'— аминогруппы или N-содержащие остатки, переводимые в аминогруппы, 4-нитроарилгалогениды, которые могут замещаться в ядре алкилсульфоновыми остатками, конденсируют с солями арилмеркаптосоединений, содержащих в кольце алкилсульфоновый остаток и в положении-4 к меркаптогруппе N-содержащий остаток, переводимый в NH_2-группу (ациламино или NO_2-группы); образующийся тиоэфир (содержащий минимум одну алкилсульфоновую группу, связанную с кольцом) окисляют до SO_2-группы и остаток, содержащий азот, превращают в NH_2-группу. n-Нитрофенилмеркаптан дает при нагревании в присутствии метилата натрия с 2-хлор-5-нитрофенилметилсульфоном тиоэфир, т. пл. 223—227°, который окисляется HNO_3 (уд. в. 1,39) в присутствии U-к-ты в сульфон n-NO_2-C_6H_3-(m-SO_2CH_3)-SO_2-$C_6H_4NO_2$ (n), т.пл. 212—214°. При восстановлении Sn в конц. HCl образуется соответствующий диамин, блестящие пластинки, т. пл. 184—185° (из 30%-ной CH_3COOH), дает с $(CH_3CO)_2O$ диацетильное производное, пластинки, т. пл. 211—212°. 2-Хлор-5-нитрофенилэтилсульфон и 4-нитрофенилмеркаптан дают 4,4'-динитро-2-этилсульфондифенилсульфид, затем 4,4'-динитро-2-этилсульфондифенилсульфон и 4,4'-диамино-2-этилсульфондифенилсульфон. Получены также 8 аналогичных соединений, которые действуют против стрепто-, гоно-пневмококковых и анаэробных инфекций. Е. Д.

33806 П. Получение алифатических кислот, замещенных гуанидином в α-положении. Вассель, Квапих (Verfahren zur Herstellung von in α-Stellung durch Guanidin substituierten Fettsäuren. Vassel Bruno, Kwapich Rose M.) [International Minerals Chemical Corp.]. Пат. ФРГ 908613, 8.04.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 28, 6287 (нем.)]

Смесь из гуанидиновой соли и щелочи в жидкой среде при 0°—60° обрабатывают к-той алифатич. ряда, замещенной в α-положении галоидом. Так, из солянокислого гуанидина (I), KOH и $CH_2ClCOOH$ в ацетоне при 35—40° получают гликоциамин с 60%-ным выходом. Вместо I можно брать гуанидиннитрат или карбонат. Таким образом, получены α-гуанидинопропионовая и α-гуанидиномасляная к-ты — лекарственные средства. С. С.

33807 П. Способ получения солей амидинов. Зутер, Хабихт (Verfahren zur Herstellung neuer Amidinsalze. Suter Hans, Habicht Ernst) [Cilag A.-G.]. Пат. ФРГ 870552, 29.03.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 28, 6278 (нем.)]

Амидиновые соли с ярко выраженными бактериостатич. свойствами получают р-цией соединений ф-лы $R-R'-C(=NH)NH_2$, где R — алкил по меньшей мере с 2 атомами C, R'— O, S, NH или метиленовый остаток, с ароматич. амино-, окси-, диамино-, диокси-, аминооксикарбоновыми или сульфокислотами. Из три-$н$-бутилацетамидина и n-аминосалициловой к-ты получают три-$н$-бутилацетамидин-n-аминосалицилат, т. пл. 178—179°, лаурамидин-n-аминосалицилат, т. пл. 130—132°, додецилгуанидин-n-аминосалицилат, т. пл. 69—71°, 2,2,2-трибутилэтилгуанидин-n-аминосалицилат, т. пл. 150—151°. Ю. В.

33808 П. Способ получения оксифенилсеринов. Эрхарт, Отт (Verfahren zur Herstellung von Oxyphenylserinen. Ehrhart Gustav, Ott Heinrich) [Farbwerke Hoechst vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 875361, 30.04.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 2, 376 (нем.)]

Оксифенилсерины (I), применяемые для приготовления лекарственных средств, получают р-цией оксибензальдегидов (оксигруппы которых защищены легко отщепляемыми остатками) с гликоколем (II) в присутствии гидроокисей щел. или щел.-зем. металлов с последующим омылением защищенных групп. Для получения n-I (т. пл. 195°) конденсируют n-бензилоксибензальдегид с II в водно-спиртовом р-ре NaOH в n-бензил-I, т. пл. $\sim 205°$ и обрабатывают H_2 и Pd в HCl. Аналогично получают o-бензил-I, т. пл. 175—177°; o-I, т. пл. 133—135°. Получены также 2-бензилокси-5-хлорфенилсерин; 2-окси-5-хлорфенилсерин, т. разл. 195°; 2-бензилокси-5-хлорбензальдегид, т. пл. 78—79°; 3,4-дибензил-I, т. пл. 138—140°; 3,4-ди-I . разл. 218—220°. С. В.

33809 П. Оптически д ятельные производные β-фенилсерина и процесс их производства (Optically active β-phehylserine compounds and process for the manufacture thereof) [Roche Products, Ltd]. Англ. пат. 695741, 19.08.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 4, 445 (англ.)]

α-*Трео*-β-фенилсерин или его N-ацилпроизводные получают ацилированием (в частности, ацетилированием) DL-*трео*-β-фенилсерина (I) или его алкильного (в частности, этилового) эфира, обработкой полученного ацильного производного (при необходимости после омыления) или его щел. соли оптически деятельным основанием или его солью, напр. хинином, отделением соли L-*трео*-N-ацил-β-фенилсерина, напр. дробной кристаллизацией из воды с последующим, после разложения соли, отщеплением ацила. Так, 100 *г* продукта р-ции C_6H_5CHO с NH_2CH_2COOH, состоящего в основном из I, суспендируют в 100 *мл* абс. спирта, суспензию обрабатывают сухим HCl до закипания р-рителя, охлаждают до $\sim 0°$, насыщают HCl и оставляют при $\sim 0°$ на 24 часа, после чего отгоняют спирт и HCl в вакууме, остаток перекристаллизовывают из сп.-эф. и полученный таким образом хлоргидрат этилового эфира I, т. пл. 140—143°, переводят посредством водн. NH_3 в свободный эфир, т. пл. 82—84° (из этилацетата). 300 *г* этого эфира растворяют в 600 *мл* CH_3COOH при $\sim$95—160°, добавляют 177 *мл* $(CH_3CO)_2O$ при $< 40°$ и полученный таким образом этиловый эфир DL-*трео*-N-ацетил-β-фенилсерина, т. пл. 179—180°, в кол-ве 305 *г* переводят нагреванием в течение 30 мин. с 487 *мл* 10%-ной водн. NaOH, выпариванием р-ра до небольшого объема и подкислением до pH ~ 3 конц. HCl в свободную к-ту, т. пл. 148—150°. Р-р 112 *г* свободной к-ты в 500 *мл* горячей воды добавляют при 90° к суспензии 162 *г* хинина в 2000 *мл* воды, профильтрованный р-р охлаждают до $\sim 20°$; через 48 час. отделяют хининовую соль, т. пл. 154—156°, α^{20} D — 107,5° (с 2; CH_3OH), растворяют ее в 700 *мл* 50%-ного водн. спирта, обрабатывают р-ром 9,4 *г* NaOH в 100 *мл* воды, отгоняют спирт, отфильтровывают хинин, фильтрат, после экстрагирования остатков хинина с помощью хлф., концентрируют в вакууме до ~ 100 *мл* и подкисляют; при этом образуется L-*трео*-N-ацетил-β-фенилсерин, т. пл. 163—164°, α^{20} D $+16,3°$ (с 2;, CH_3OH), который при кипячении в течение 2 час. со 150 *мл* 3 н. HCl переходит

в L-*трео*-β-фенилсерин, т. пл. 195—198°, α^{18} D—49° (с 2; CH_3OH). Я. К.

33810 П. Тиосемикарбазоны, обладающие химиотерапевтическим действием (Chemotherapeutic thiosemicarbazones) [Farbenfabriken Bayer] Англ. пат. 708013, 28.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, part 10, ii 502—ii503 (англ.)]

Патентуются указанные в-ва общей ф-лы C_6H_4R — —CH = CH — CR′= N — NH — CS — NH_2 (R —один или более галоидов, ациламино-,окси-, арилокси-, алкокси-, NO_2-, COOH-, карбоксиалкил-, карбоксиалкокс и- или арилсульфоновые группы; R′-гетероциклич. или гомоциклич. ароматич. группа) и способ получения этих в-в. Напр., бензилиденацетофенон с NH_2 — —NH — CS — NH_2 в кипящем спирте в течение 42 час. дает тиосемикарбазон бензилиденацетофенона, т. пл. 143°. Получены следующие тиосемикарбазоны [причем бензилиденацетофенон — (I)]: 4-метокси-I, т. пл. 142° (и изомер, т. пл. 190°), 4-этокси-I, т. пл. 157°, 4-*н*-пропокси-I, т. пл. 164°, 4-аллилокси-I, т. пл. 159°, 4-*н*-бутокси-I, т. пл. 150°, 4-фенокси-I, т. пл. 171°, 3-метокси-I, т. пл. 146°, 2-метокси-I, т. пл. 174°, 3,4-диметокси-I, т. пл. 165°, 4,4′-диметокси-I, т. пл. 180°, 4-метокси-I, т. пл. 286°, 4-метокси-4′-метил-I, т. пл. 199°, 4′-хлор-4-метокси-I, т. пл. 217°, 4-этокси-4′-метил-I, т. пл. 155°, 4-ацетокси-I, т. пл. 186°, 4-окси-I, т. пл. 244°, 4-ацетамидо-I, т. пл. 205°, 4-нитро-I,т. пл. 185°, 3,5-дибром-I, т. пл. 227°, 4-хлор-I, т. пл. 164°, 4′-бром-4-метокси-I, т. пл. 223°, 4-этилсульфонил-I, т. пл. 211°, 4-метокси-4′-метилтио-I, т. пл. 155°, 4-карбокси-I, т. разл. 253°, 4′-хлор-4-карбокси-I, т. пл. 263, 4′-карбокси-I, т. пл. 224°, 4′-карбокси-4-метокси-I, т. пл. 224°,4-карбоксиметокси-I, т. пл. 208° (разл.), 3-карбоксиметокси-I, т. пл. 181° (разл.), 4-карбоксивинилбензилиденацетофенона, т. пл. 258° (разл.), 2-нафтил-4′-метоксистирилкетона, т. пл. 117°, 4-метоксистирилтиенилкетона, т. пл. 173°, и 8-окси-5-циннамоилхинолина, т. пл. 234° (разл.). Далее были получены исходные в-ва: 4-*н*-пропокси-I, т. пл. 59°; 4-аллилокси-I, т. пл. 66°; 4-*н*-бутокси-I, т. пл. 64°; 4-фенокси-I, т. пл. 99°; 4-этокси-4′-метил-I, т. пл. 99°; 4-этилсульфонил-I, т. пл. 145°; 4-метокси-4′-метилтио-I, т. пл. 132°; 4-карбокси-I, т. пл. 227°; 4′-хлор-4-карбокси-I, т. пл. 267°; 4′-карбокси-I; 4-метокси-4′-карбокси-I; 4-карбоксиметокси-I, т. пл. 192°; 4-карбоксивинил-I, т. пл. 250° (разл.); 4-метоксистирилтиенилкетон, т. пл. 87°; 8-окси-5-циннамоилхинолин. Ю. В.

33811 П. Способ получения тиокарбогидразинов, обладающих туберкулостатическим действием (Verfahren zur Herstellung eines tuberkulostatischen Thiocarbhydrazinderivates) [Aktiebolaget Pharmacia]. Швейц. пат. 290741, 291679, 17.08.53 [Chimia, 1954, 8, № 1, 22 (нем.)]

Патентуются в качестве противотуберкулезных средств с низкой токсичностью производные гидразина общей ф-лы: R′OCSNHNH = R″ и R′OCSNHN = R‴, где R′— бензил, циклогексил, R″ —бензоил, ацетил, фенил,— $CSOCH_2C_6H_5$ или — $CSOC_6H_{11}$ или H,R‴— остаток C_6H_5CH = . Соединение $C_6H_5CH_2OCSNHN$= =CHC_6H_5, напр., получают взаимодействием бензальгидразина с соединением, отдающим остаток бензилксантогеновой к-ты (напр., бензилксантогенуксусная), или р-цией бензальдегида с $C_6H_5CH_2OCSNH$ NH_2·O. М.

33812 П. Фосфорпроизводные тиосемикарбазонов и способ их получения. Шмидт (Phosphorus derivatives of thiosemicarbazones and processes of making same. Schmidt Hans) [Schenley Industries, Inc.]. Пат. США 2683170, 6.07.54

Терапевтически активные в-ва получают р-цией неорганич. галоидопроизводного Р в среде р-рителя (третичного амина) с 4-ацетиламино-, 4-метокси,- 4-амино-, 3-окси-, 4-окси-, или 7-диоксипропил-1-оксибензальтиосемикарбазона и последующим гидролизом продуктов р-ции водой. Ю. В.

33813 П. Производные пиридина и способ их получения. Фокс (Pyridine compounds and method of manufacture. Fox Herman Herbert) [Hoffmann-La Roche Inc.]. Пат. США 2676178, 20.04.54

Тиосемикарбазон изоникотинового альдегида получают р-цией изоникотинбензолсульфонгидразида и тиосемикарбазида в присутствии карбоната щел. металла. Ю. В.

33814 П. Производство метилпиридинов (Manufacture of new methylpyridines) [Ciba Ltd]. Англ. пат. 696862, 9.09.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 4, 453 (англ.)]

Соединения NRR′R″ (R — 2-пиперидиноэтил, R′— C_{1-8}-алкил, R″— 2 метилпиридил-6- или 4-метилпиридил-6-), обладающие терапевтич. эффектом (стимуляция матки при приеме перорально или введении путем инъекций), получают р-цией соединений ф-лы NHR′R″ (или их производных, в которых H замещен щел. металлом) с в-вами ф-лы $R(CH_2)_2X$, где X— галоид, или взаимодействием NHRR″ (или их производных, в которых H замещен щел. металлом) с R′X при 75—150° (100—120°) в присутствии амида или гидрида щел. металла. 6-Метиламино-2-метилпиридин (I) получают 2,5-часовым кипячением 54 *г* 6-амино-2-метилпиридина с 35,5 *г* $NaNH_2$ (55%) в ~260 *г* толуола, затем добавляют в течение 1 часа 75 *г* CH_3J в ~173 *г* толуола и кипятят 18 час. После перегонки отфильтрованного р-ра получают I, т. кип. 94—104°/14 *мм*. Смесь 47,4 *г* I, 27,5 *г* $NaNH_2$ и ~260· толуола кипятят 3 часа, затем в течение 75 мин. добавляют 55 *г* 2-пиперидиноэтилхлорида в ~173 *г* толуола. После 3 час. кипячения смесь охлаждают, фильтруют, фильтрат перегоняют и получают (2-метилпиридил-6)-(2′-пиперидиноэтил)-метиламин, т. кип. 100—104°/0,001—0,005 *мм*, 95—99°/0,001 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 179,6—180°. Получены также 2-изопропиламино-4-метилпиридин, т. кип. 112—114°/14 *мм*; 2-этиламино-4-метилпиридин, т. кип. 109—113°/14 *мм*; 2-(2′-пиперидиноэтиламино)-4-метилпиридин, т. кип. 126—138°/14 *мм*; (4-метилпиридил-2)-(2′-пиперидиноэтил)-изопропиламин, т. кип. 122—125°/0,002 *мм*, 116—120°/0,001 *мм*, n_D^{22} 1,5338, хлоргидрат, т. пл. 165—165,8°; (4-метилпиридил-2)-(2′-пиперидиноэтил)-этиламин, т. кип. 113—116°/0,02 *мм*, $n_D^{21,8}$ 1,5362, хлоргидрат, т. пл. 154—165°; (4-метилпиридил-2)-(2′-пиперидиноэтил)-пропиламин, т. кип. 134—139°/0,15 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 154,4—155,8°. И. Ш.

33815 П. Замещенные основными группами амиды никотиновой кислоты (Basically substituted nicotinic amides) [Cilag Ltd]. Англ. пат. 699560, 11.11.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 4, 454 (англ.)]

Патентуются растворимые в воде, имеющие спазмолитич. действие препараты, проявляющие в виде четвертичных солей парасимпатомиметич. действие и являющиеся производными амида никотиновой к-ты. Соединения получаются р-цией никотиновой к-ты (I) (ее ангидрида, эфира, галоидангидрида) с в-вами общей ф-лы $C_6H_5CH_2CHC_6H_5NHRNR'R''$ или 1,2-дифенилэтил — амида никотиновой к-ты с эфиром общей ф-лы NRR′R″OH (или соответствующим галогенидом) в присутствии связывающего к-ту в-ва, напр. $NaNH_2$, $LiNH_2$, K или Na. Пример. Смесь 195 *г* ангидрида I, 160 *г* $C_6H_5CH_2CHC_6H_5NH(CH_2)_2N(C_2H_5)_2$, 117 *г* K_2CO_3 и 2 *л* C_6H_6 кипятят 5 час., промывают несколько раз водн. р-ром NaOH. Бензольный слой экстрагируют разб. водн. HCl, подщелачивают водн. кислый слой NaOH, выделившееся масло растворяют в $CHCl_3$, из экстракта удаляют р-ритель и получают пиридин-3-карбон-N-(2-диэтиламиноэтил-N-(1′2′,-дифенилэтил)-амид (67%), т. пл. 98° (из петр. эф.), хлор-

гидрат, т. пл. 185—186°; подметилат, т. пл. 121—123°; диметилиодид, т. пл. 160—162°; метилметосульфонат, т. пл. 82°. Получены также: пиридин-3-карбон [-I]-N-(2-морфолиноэтил)-N-(1',2'-дифенилэтил)-амид, хлороплатинат, т. пл. 185—188°, I-N-(2-пиперидиноэтил)-N-(1',2'-дифенилэтил)-амид, масло; I-N-(2'-диметиламиноэтил)-N-(1',2'-дифенилэтил)-амид, т. кип. 230—240°/0,1 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 164—165 ; I-N-(1'.2-дифенилэтил)-N-3'-диметиламинопропил, амид, т. кип. 215—225°/0,05 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 70°; и I-N-(1',2'-дифенилэтил)-N-(3'-диэтиламинопропил)-амид, т. кип. 230—240°/0,08*мм* хлоргидрат, т. пл. 70°. Ю. В.

33816 П. Производные изоникотиновой кислоты и способы их производства (Isonicotinic acid derivatives and process for the manufacture of same) [Roche Products Ltd]. Англ. пат. 702104, 6.01.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 6, 745 (англ.)]

Соединения общей ф-лы RCONHX (R — пирид-4-ил; X — алкилиденимино, циклоалкилиденимино, фурфурилиденимино, гидропиримидилиденимино или соответствующие насыщ. радикалы), применяемые в качестве химиотерапевтич. препаратов, особенно при туберкулезе, получают р-цией в-в ф-лы RCONH — NH_2 (I) с соответствующим альдегидом или кетоном в присутствии р-рителей (низкомолекулярные кетоны (ацетон); метанол, этанол) с последующим гидрированием в присутствии платиновой черни (II). Так, смесь I — 30 *г*, ацетальдегида 40 *г* и *изо*-C_3H_7OH 300 *мл* нагревают до наступления прозрачности и охлаждают, при этом получают 1-изоникотинил-2-этилиденгидразин, т. пл. 175,5—176°; при его восстановлении (4,89 *г*) H_2 в метаноле (150 *мл*) в присутствии II (0,3 *г*) при ~18° и давл. ~29 *атм* выпаривании и обработке р-ра в *изо*-C_3H_7OH смесью этанола/HCl получается 1-изоникотинил-2-этилгидразин дихлоргидрат, т. пл. 220—222° (разл.). Получены другие соединения этого типа (в ф-лах остаток 1-изоникотинил-2 = III): III-изопропилиденгидразин, т. пл. 161—161,5°; III-изопропилгидразин, т. пл. 112°, (дихлоргидрат, т. пл. 224—225° разл.). III-пропилиденгидразин, т. пл. 142,5—143,5°; III-пропилгидразин, т. пл. 60—60,5°; III-бутилиденгидразин, т. пл. 113—114°; III-бутилгидразин, т. пл. 76—77°; III-изобутилиденгидразин, т. пл. 136,5—138°; III-изобутилгидразин, дихлоргидрат, т. пл. 223,5—224,5°; III-гептилиденгидразин, т. пл. 101—102°; III-гептилгидразин, т. пл. 222,5—224,5°; III-окт-2'-илиденгидразин, т. пл. 75—77°; III-окт-2'-илгидразин, дихлоргидрат, т. пл. 201,5—223,5° (разл.); III-гексилиденгидразин, т. пл. 121,5—123°; III-гексилгидразин, дихлоргидрат, т. пл. 214—215°; III-циклогексилиденгидразин, т. пл. 167,5—169,5°; III-фурфур-2'-илиденгидразин, т. пл. 217—218°; III-2',4'6'-трикетогексагидропиримид-5'-илиденгидразин, т. пл. 243,5°; III-циклогексилгидразин, т. пл. 148,5—149° и III-2'-этилгексилиденгидразин, т. пл. 89,5—91,5°. С. Б.

33817 П. Эфиры диалкиламиноалкилпиридилкарбинола. Спербер, Папа, Швенк (Dialkylaminoalkyl pyridyl carbinol ethers. Sperber Nathan, Papa Domenick, Schwenk Erwin) [Schering Corp.]. Канад. пат. 505848, 14.09.54

Соединения с противогистаминным действием (и их соли) ф-лы $(CH_3)_{n-1}$ [N = CHCH=CHCH=CH]CRR' — R''$(CH_2)m$N$(R''')_2$ [R - алкил не более чем с 8 атомами C; фенил, замещенный низшим алкилом или алкоксилом; бензил, циклогексил, пиридил и тиенил; R'— H или низший алкил; R''—S или O; R'''— группы — $(CH_2)_2$—O—$(CH_2)_2$— и —$(CH_2)_5$—; *n* — число от ~1 до 3, *am* —число от 2 до 4] получаются р-цией в-в общей ф-лы I, в которой вместо группы $(CH_2)_m$·N$(R''')_2$ стоит H, с диалкиламиноалкил-, морфинилалкил-, или пиперидинилалкил — галогенидами в присутствии щел. металла. В качестве примеров приведены *n*-метилфенил-(2-пиридил) - (β-диметиламиноэтокси) - метан и *n*-анизил-(2-пиридил)- (β-диметиламиноэтокси) -метан. Ю. В.

33818 П. Способ получения производных 1-фенил-2,3-диметил-4-аминопиразолона-5. Цорн, Лутер (Verfahren zur Herstellung von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-aminopyrazolon-5-abkömmlingen. Zorn Bernhard, Luther Friedrich). Пат. ГДР 8453, 5.11.54

Обладающие противоревматич. действием производные 1-фенил-2,3-диметил-4-аминопиразолона-5 (I) получают замещением H находящийся в положении 4 NH_2-группе, один H-атом которой может быть также замещен алкилом; в I известным способом (обработкой соответствующими галоидангидридами, ангидридами или эфирами) вводят остаток гликолевой или ацетилгликолевой к-ты с образованием 1-фенил-2,3-диметил-4-гликолоиламинопиразолона-5 (II) или 1-фенил-2,3-диметил-4-ацетилгликолоиламинопиразолона-5 (III). К ацетоновому р-ру 18 ч. I и 8,4 ч. $NaHCO_3$ постепенно при размешивании прибавляют 9,4 ч. хлорангидрида гликолевой к-ты (IV—к-та); после удаления NaCl и ацетона, очисткой остатка растворением в уксусном эфире, фильтрованием и отгонкой р-рителя получают хрупкий гигроскопичный II; пикрат, т. пл. 169° (разл.). Или 63,6 ч. I и 26,3 ч. $NaHCO_3$ растворяют в 150 ч. воды и постепенно прибавляют 42,8 ч. хлорангидрида ацетилгликолевой к-ты (V) при т-ре ниже 30°, получают III, т. пл. 152° (из уксусного эфира или C_6H_6); при действии омыляющих средств III превращается с отщеплением ацетильной группы в II. Аналогично получают II из I и ангидрида или этилового эфира IV и III из I и ангидрида ацетилгликолевой к-ты или V в пиридине. В. У.

33819 П. 1-Метил-3-пиперидилметил-2-циклоалкил-4-метилпентаноаты и их соли. Фелдкемп (1-methyl-3-piperidylmethyl 2-cycloalkyl-4-methylpentanoates and salts thereof. Feldkamp Rolland F.). Пат. США 2691656, 12.10.54

Патентуются 1-метил-3-пиперидилметиловые эфиры 2-циклоалкил-4-метилпентановой к-ты общей ф-лы $CH_3CH(CH_3)CH_2CH(R)$ COO — CH_2 — $CHCH_2CH_2CH_2$-N$(CH_3)CH_2$ (R — циклопентил или циклогексил) и растворимые в воде, нетоксичные продукты присоединения к ним к-т, а также их четвертичные аммониевые соли. В. У.

33820 П. Способ получения производных пиримидина. Лондон, Вейси (Verfahren zur Herstellung von Pyrimidinderivaten. London Eric, Vasey Charles Henry) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Пат. ФРГ 909341, 15.04.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 48, 11004—11005 (нем.)]

Производные пиримидина общей ф-лы COC(R',R'')·CONHCH$_2$NH (I), где R'— одночленный карбоциклич. остаток и R''—алкил не более, чем с 3 атомами C, получают каталитич. гидрированием в нейтр. или щел. среде соединений общей ф-лы COC(R', R'')CONHC(OR''') = N где R' и R'' имеют те же значения, что в ф-ле I, а R'''— алкил, алкенил или аралкил. Напр., из 2-метокси-5-фенил-5-этилтетрагидропиримидин-4,6-диона получают 5-фенил-5-этилгексагидропиримидин-4,6-дион, т. пл. 281°. Такое же соединение получают из 2-этоксипроизводного, получаемого конденсацией фенилэтилмалонилхлорида с этилизомочевиной, т. пл. 104—105°. Применяются в качестве спазмолитиков. Ю. В.

33821 П. Способ получения производных 4-амино-5-арилпиримидинов, замещенных во 2-м или 6-м положениях. Хитчингс, Расселл, Фалко (Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls in 2- und oder 6-Stellung substituierten 4-amino-5-arylpyrimidinabkömmlingen. Hitchings Georg H., Russell Peter Byrom, Falco Elvira A.) [Wellcome Foundation Ltd]. Пат. ФРГ 888542, 3.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 23, 5126—5127 (нем.)]

Соединения общей ф-лы X — C = N — CH(R) — — CH(Ar) — C(NH$_2$) = N (I) получают при конденсации в-в общей ф-лы NH$_2$ — C(X) = NH (II) с β-алкокси-α-арилакрилонитрилами общей ф-лы Alk — O — C(R) = = C(Ar) — CN (III) (X — H, NH$_2$, алкил, арил; R — H, алкил, арил). Напр., нагревают с обратным холодильником гуанидин (IV) с α-формил-α-фенилацетонитрилом и диазометаном (V), причем выделяется соответствующий 2,4-диамино-5-фенилпиримидин. При взаимодействии соответствующих нитрилов с IV и последующей конденсации с V, были получены следующие соединения общей ф-лы I (пир.-пиримидин): 2,4-диамино-5-*п*-хлорфенил-6-метилпиримидин, т. пл. 264—265°; 2,4-диамино-5-*п*-хлорфенил-6-этилпир., т. пл. 218—220°; 2,4-диамино-5-*п*-хлорфенил-6-*н*-пропилпир., т. пл. 171—174°; 2,4-диамино-5-*п*-хлорфенил-6-изобутилпир. т. пл. 147—148°; 2,4-диамино-5-*п*-хлорфенил-6-α-этил-*н*-пропилпир., т. пл. 225—228°; 2,4-диамино-5-фенил-6-метил-пир. (VI), т. пл. 249—251°; 2,4-диамино-5-*п*-нитрофенил-6-метилпир. (разл. выше 350°) получен при нитровании (VI); 2,4-диамино-5-*п*-хлорфенил-6-*н*-амилпир., т. пл. 188—190°; 2,4-диамино-5-*п*-хлорфенил-6-*н*-ундецилпир, т. пл. 139—140°; 2,4-диамино-5-*п*-хлорфенил-6-β-фенилэтилпир., т. пл. 150—154°; 2,4-диамино-5-фенил-6-(N-метил-N-фениламинометил)-пир., т. пл. 150—152°; 2,4-диамино-5-*о*-хлорфенилпир., т. пл. 129 — 131°; 2,4-диамино-5-α-нафтил-6-метилпир., т. пл. 159—160°; 2,4-диамино-5-α-нафтилпир., т. пл. 179—180°; 2,4-диамино-5-*п*-хлорфенил-6-фенилпир., т. пл. 268—270°; 2,4-диамино-5,6-дифенилпир., т. пл. 241—242°; 2,4-диамино-5-*п*-хлорфенил-6-*н*-бутилпир., т. пл. 208—210°; 2,4-диамино-5-*п*-бромфенил-6-этилпир., т. пл. 213—216°; 2,4-диамино-5-*м*-фторфенил-6-метилпир., т. пл. 237—238°; 2,4-диамино-5-*м*-хлорфенил-6-метилпир , т. пл. 219—220°, 2,4-диамино-5-*м*-бромфенил-6-метилпир., т. пл. 235—237°; 2,4-диамино-5-(3′-4′-дихлорфенил)-6-метилпир., т. пл. 274—275°; 2,4-диамино-5-(3′,4′-дихлорфенил)-6-этилпир., т. пл. 229—232°; 2,4-диамино-5-(3′,4′-дихлорфенил)-6-*н*-пропилпир., т. пл. 174—176°; 2,4-диамино-5-(3′,4′-дихлорфенил)-6-*н*-бутилпир., т. пл. 193—195°; 2,4-диамино-5-(3′,4′-дибромфенил)-6-этилпир., т. пл. 250—252°; 2,4-диамино-5-(3′-бром-4′-хлорфенил)-6-метилпир., т. пл. 244—246°; 2,4-диамино-5-*п*-бромфенил-6-этилпир., т.пл.213—216°; 4-амино-6-метил-5-фенилпир., т. пл. 174—176° из формамидина (VII) и β-метокси-β-метил-α-фенилакрилонитрила; 4-амино-5-фенилпиримидин, т. пл. 152—155° из VII и β-метокси-α-фенилакрилонитрила; 4-амино-6-фенил-5-*п*-хлорфенилпир., т. пл. 225—227°, из VII и β-фенил-β-метокси-α-*п*-хлорфенилакрилонитрила; 4-амино-2-метил-5-*п*-хлорфенилпир., т. пл. 177—179° из ацетамидина (VIII) и β-этокси-α-*п*-хлорфенилакрилонитрила; 4-амино-5-*п*-хлорфенил-2,6-диметилпир., т. пл. 201—202°, из VIII и β-метокси-β-метил-α-*п*-хлорфенилакрилонитрила (IX); 4-амино-5-*п*-хлорфенил-2-метил-6-фенилпир., т. пл. 201—202° из VIII, IV и α-бензоил-*п*-хлорфенилацетонитрила (X); 4-амино-5-*п*-хлорфенил-2-*п*-толилпиримидин, т. пл. 185—187° из *п*-толуамидина (XI) и β-метокси-α-*п*-хлорфенилакрилонитрила; 4-амино-5-*п*-хлорфенил-6-метил-2-фенилпир., т. пл. 154—155°, из бензамидина и IX; 4-амино-5-*п*-хлорфенил-6-фенил-2-*п*-толилпир., т. пл. 245—247° из XI и (X + IV). Антималярийные в-ва и промежуточные продукты в синтезе фармацевтич. препаратов. Е. Д.

33822 П. Получение солей оксихинолинов (Manufacture of salts of hydroxyquinolines) [Ciba Ltd]. Англ. пат. 705790, 17.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 8, ii252 (англ.)]

Для получения солей 8-оксихинолина или 8-оксиалкилхинолина с алифатич. галоидмонокарбоновыми к-тами, содержащими ⩽ 3 атомов C и по крайней мере один атом галоида в α- или β-положении. Смешивают, напр., 10 вес. ч. 8-оксихинолина (I) в 50 об. ч. сухого эфира с 6,5 вес. ч. $ClCH_2COOH$ в 20 об. ч. сухого эфира и отфильтровывают полученный монохлорацетат I, т. пл. 99—100°, хорошо растворимый в воде и эфире. Аналогично получают следующие соли I: дихлорацетат, т. пл. 107—108°; трихлорацетат, т. пл. 127—128°; монобромацетат, т. пл. 97—98°; и соли 8-окси-2-метилхинолина: дихлорацетат; 2-бромпропионат, т. пл. 82—84°; мононодацетат, т. пл. 77—79°; трифторацетат, т. пл. 112—114°. Эти соли применяют в качестве терапевтич. средств, напр., в форме порошков, мазей и т. п. В. У.

33823 П. Тиамин-амиды липоидных кислот. Рид (Lipoic acid amides of thiamine compounds. Reed Lester J.) [Research Corp.]. Пат. США 2694066, 9.11.54

Биологически активные в-ва получают конденсацией α- и β-липоидных к-т с 2-метил-5-алкоксиметил-6-аминопиримидинами, тиамином, тиаминфосфатом и тиаминпирофосфатом. Ю. В.

33824 П. Производные бензоксазина. Лейн (Benzoxazine derivatives. Lane E. S.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 694489, 22.07.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 16, 9411—9412 (англ.)]

Замещенные 3,4-дигидро-2H-1,3-бензоксазина, являющиеся бактерицидными и поверхностноактивными в-вами, получают из *п*-замещ. фенолов с CH_2O и алифатич. первичных аминов. Свободные основания обычно представляют собой вязкие желтые масла, не растворимые в воде, растворимые в разб. к-тах с образованием пенистых р-ров. При кипячении с обратным холодильником параформальдегида (I) 13 ч., *п*-*трет*-октилфенола (II) 206г. 24%-ного водн. метиламина 25г. и диоксана 260г. (2 часа) и удалении р-рителя получают 3-метил-6-*трет*-октил-3,4-дигидро-2H-1,3-бензоксазин в виде желтого маслянистого основания; HCl—соль, т. пл. 126°. Аналогичные конденсации были проведены с I и следующими фенолами и аминами: II и $HOC_2H_4NH_2$; II и пропиламином; 2,4-ди-*трет*-октилфенол и метиламин; *п*-крезол и $C_{18}H_{37}NH_2$. При конденсации I с 3,4-$(CH_3)_2C_6H_3OH$ и $C_{12}H_{25}NH_2$ получена золотистожелтая вязкая жидкость, затвердевающая в светлый мягкий воск, т. пл. 46—47 (из ацетона). Е. Д.

33825 П. Четвертичные фенантридиниевые соли (Quaternary phenanthridinium salts) [Boots Pure Drug Co. Ltd]. Австрал. пат. 158701, 23.09.54

H_2N — … — NH_2; $C_6H_5-C=N^+-R$ Y^- (I)

Патентуются новые четвертичные соли фенантридиния общей ф-лы (I): (R — этил или аллил; Y — нетоксичный анион). Указанные соединения обладают трипаноцидной активностью. М. К.

33826 П. Карбинольные аналоги витамина А. Эванс, Чапман (Carbinols related to vitamin A. Evans Ronald M., Chapman John H.) [Glaxo Lab. Ltd]. Канад. пат. 505473, 31.08.54

Для получения соединений общей ф-лы CH_2CHCH_2-$CH_2CH_2C(CH_3)_2C(OH)CH$ = $CHC(CH_3)$ = $CHCH$ =

$=CHR$, ($R - CHOHCH_3, -(CH_3)C = CHCH_2OH$) восстановлением соединений общей ф-лы $CH_3CHCH_2CH_2-CH_2C(CH_3)_2C(OH)C \equiv CC(CH_3) = CHCH = CHR$, последние обрабатывают $LiAlH_4$ в инертном органич. р-рителе и разлагают образующийся комплекс водой. В частности, патентуются соединения: 6-метил-8-(1′-окси-2′,6′,6′-триметилциклогексил)- окта-3,5,7-триен-2-ол;3,7-диметил-9-(1′-окси-2′,6′,6′-триметилциклогексил) -нона-2,4,6,8-тетраен-1-ол. О. М.

33827 П. Стабилизация витамина А. Кашер (Vitamin a stabilization. Kascher Henry M.) [Eastman Kodak Co.]. Канад. пат. 503979, 29.06.54

Предложена композиция витамина А, в состав которой входит стабилизирующая смесь, состоящая из лецитина, фенольного противоокислителя: токоферола или алкилоксианизола (напр., бутил-) и алифатич. многоосновной к-ты. В частности, смесь может содержать лецитин, лимонную к-ту в соотношении 2 : 1 и токоферол. Л. М.

33828 П. Витамин B_{12} (Vitamin B_{12}) [The Distillers Co. (Biochemicals) Ltd]. Австрал. пат. 158547,16.09.54

Патентуется способ очистки витамина B_{12} (I), состоящий в р-ции водн. р-ра неочищ. I (чистота его $\geqslant 1\%$ I и конц-ия I$\leqslant 750\ \gamma/$ *мл*), с в-вом, отщепляющим ионы CN^- (конц-ия их $\sim 0{,}3$ *моль/л* р-ра), при pH р-ра $\geqslant 6$ с последующей экстракцией образовавшегося комплекса ($I - CN$) *н*-бутиловым спиртом в присутствии $(NH_4)_2SO_4$($\sim 0{,}9$ *моль/л* р-ра), разложении комплекса и выделении I. И. Г.

33829 П. Способ стабилизации аскорбиновой кислоты при помощи комплексов тиосульфатов щелочного металла с мочевиной. Опльт (Method of stabilizing ascorbic acid with alkalithiosulfate-carbamide-complexes. Opplt Jan). Пат. США 2694719, 16.11.54

Аскорбиновую к-ту, содержащуюся в среде, имеющей pH ниже 7, стабилизируют прибавлением стабилизатора в кол-ве, эквивалентном не меньше 1% присутствующей аскорбиновой к-ты. Основной частью этого стабилизатора является растворимый в воде комплекс тиосульфата щел. металла с мочевиной или производное этого комплекса с гексозой. В. У.

33830 П. Способ получения эфиров фосфорной и хлорсодержащей фосфорной кислоты, их солей, а также соединений, получаемых посредством их (Process for the manufacture of phosphoric acid and chlorine-containing phosphoric acid esters and salts thereof, and compounds obtained thereby [Roche Products, Ltd]. Англ. пат. 694470, 22.07.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 16, 3525 (нем.)]

Для получения рибофлавинфосфата(I) смешивают при охлаждении $POCl_3$ с H_2O, прибавляют дигидрорибофлавин, образовавшийся дигидрорибофлавинмонофосфат окисляют H_2O_2 в I, т. пл. 195°, α^{28} D $+44{,}5°$. 1-(*D*-1′-рибитиламино)-3,4-диметилбензолмонофосфат (II) получают р-цией $POCl_3$, H_2O и 1-(*D*-1′-рибитиламино)-3,4-диметилбензола. II и хлористого фенилдиазония получают 1-(*D*-1′-рибитиламино)-3,4-диметил-6-фенилазобензол (III), который р-цией с $POCl_3$ и H_2O образует III-монофосфат (IV). Восстановлением IV H_2 в присутствии Pd получают 1-(*D*-1′-рибитиламино)-3,4-диметил-6-аминобензолмонофосфат, который при кипячении с HCl и аллоксантином образует I. Последний образуется также из Na-IV при нагревании с барбитуровой к-той в диоксане и CH_3COOH. О.М.

33831 П. Способ получения 5,6,7,8-тетрагидро-10-формилптероилглутаминовой кислоты (Procédé pour la préparation de l'acide 5,6,7,8-tétrahydro-10-formylptéroyl-glutamique) [American Cyanamid Co.]. Швейц. пат. 294897, 16.02.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 28, 6290 (нем.)]

5,6,7,8-Тетрагидро-10 - формилптероилглутаминовую к-ту (I) получают гидрированием 10-формилптероилглутаминовой к-ты, применяя ~ 2 молей H_2 на 1 моль к-ты; I представляет собой желтоватое кристаллич. в-во, легко растворимое в воде (pH 3,5—4,0) и в 0,1 н. NaOH имеет максимум абсорбции при 275—285 *мμ*. Применяется в медицине. Ю. В.

33832 П. Способ получения производных эфиров N-(3,3-диалкокси-2-кетопропил)-N-арилсульфонил-*n*-аминобензойной кислоты (фолевая кислота). Уэйсблат (Verfahren zur Herstellung von N-(3,3-Dialkoxy-2-ketopropyl)-N-(arylsulfonyl) -*p*-amino- benzoat-Verbindungen. Weisblat David Irwin) [Upjohn Co.]. Пат. ФРГ 913175, 10.06.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 14, 3205—3206 (нем.)]

Фолевая к-та. Нагреванием диэтилацеталя 2,3-окиси пропаналя (эпигидринальдегида) с этиловым эфиром (ЭЭ) N-(*n*-толуолсульфонил)-*n*-аминобензойной к-ты и небольшим кол-вом пиридина при 130—135° получают ЭЭ N-(3,3-диэтокси-2-оксипропил)-N-(*n*-толуолсульфонил)-*n*-аминобензойной к-ты (I — к-та), т. пл. 91—94°, дающий при омылении разб. щелочами I. Из ЭЭ I и CrO_3 в CH_3COOH при 20° получают ЭЭ N-(3,3-диэтокси-2-кетопропил) - N - (*n*-толуолсульфонил)-*n*-аминобензойной к-ты (II — к-та), масло, дающее при омылении щелочами II. Кипячением ЭЭ II с 2,4,5-триамино-6-оксипиримидином в разб. спирте при pH 4 получают ЭЭ N - [(2 - амино - 4-окси-6- птеридил)-метил]-N-(*n*-толуолсульфонил)-*n*-аминобензойной к-ты (III—к-та), дающего при омылении разб. NaOH III. Обработкой ЭЭ III HBr в CH_3COOH и феноле при 20° получают ЭЭ N-[(2-амино-4-окси-6-птеридил)-метил-]-*n*-аминобензойную к-ту, обладающую активностью против *Streptococcus faecalis R*. Из N-(*n*-толуолсульфонил)-*n*-аминобензоилхлорида и хлоргидрата диэтилового эфира (ДЭЭ) L(+)-глутаминовой к-ты в присутствии триэтиламина в дихлорэтане при 10—20° получают ДЭЭ N′-[N-(*n*-толуолсульфонил)-*n*-аминобензоил-L-глутаминовой к-ты (IV), т. пл. 124—126°. Нагреванием IV с диэтилацеталем 2,3-окиси пропаналя в присутствии пиридина при 145—150° получают ДЭЭ N′-[N-(3,3-диэтокси-2-оксипропил)-N-(*n*-толуолсульфонил)-*n*-аминобензоил-L-глутаминовой к-ты (V—к-та), n_D^{30} 1,527, дающий при омылении разб. щелочами V. Из ДЭЭ V и CrO_3 в CH_3COOH при 20° получают ДЭЭ N′-[N-(3,3-диэтокси - 2- кетопропил)-N-(*n*-толуолсульфонил)-*n*-аминобензоил]-L-глутаминовой к-ты (VI— к-та), желтый сироп, дающий при омылении разб. спирт. р-ром NaOH VI. Нагреванием ДЭЭ VI с дихлоргидратом 2,4,5,-триамино-6-оксипиримидина и CH_3COONa в CH_3COOH в отсутствие света и воздуха при 70° получают ДЭЭ N′-{N-[(2-амино-4-окси-6-птеридил)-метил]-N-(*n*-толуолсульфонил)-*n*-аминобензоил}- L -глутаминовой к-ты (VII — к-та), дающий при омылении разб. щелочами VII. При обработке ДЭЭ VII фенолом и HBr в CH_3COOH при 20° получают бромгидрат ДЭЭ птероилглутаминовой к-ты (VIII—к-та), дающий при омылении разб. NaOH в CH_3OH VIII, обладающую активностью против *Lactobacillus casei*. В. У.

33833 П. Получение аналогов витамина B_{12}. Холланд, Боксер, Рикардс (Preparing vitamin B_{12} analogs. Holland Arnold J., Boxer George E., Rickards James C.) [Merck and Co., Inc.]. Пат. США 2694679, 16.11.54

К водн. р-ру, содержащему витамин B_{12}, прибавляют к-ту в молярном избытке по отношению к витамину B_{12}. Р-р подкисляют и подвергают облучению светом видимой и УФ-частей спектра с пропусканием через р-р инертного газа до прекращения выделения и для удаления образующегося HCN. При этом витамин B_{12} превращается в свой аналог, содержащий, вместо CN-группы, анион к-ты, содержащейся в р-ре. В. У.

33834 П. Процесс ферментации для получения витамина B_{12} и веществ с характером витамина B_{12}.

Мак-Даниэл, Вудрафф (Fermentation process for producing vitamin B_{12} and vitamin B_{12}-like materials. McDaniel Lloyd E., Woodruff Harold B.) [Merck and Co., Inc.]. Канад. пат. 505358, 24.08.54

Указанный процесс ведут в питательной среде в присутствии организмов, вызывающих образование витамина B_{12} и в-в, дающих CN-ион в кол-ве 0,1—100 ч. на 1 млн. В качестве в-в, дающих CN-ион, указаны ионизирующиеся цианиды и соли железистосинеродистой к-ты со щел. металлами; эти в-ва прибавляют к среде в начале процесса и через периодич. промежутки во время процесса. В. У.

33835 П. 3-замещенные нафтохиноны-1,4 (3-substituted 1,4-naphthoquinones) [Research Corp.]. Англ. пат. 706697, 7.04.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 11, ii 647—ii648 (англ.)]

1-Нафтол в присутствии $BF_3 \cdot 3(C_2H_5)_2O$ конденсируют с алифатич. карбоновыми к-тами общей ф-лы RCOOH, содержащими 6—20 атомов С (R — алкил, могущий содержать другую COOH-группу и (или)арил или циклоалкил в качестве заместителей) с образованием 1-окси-2-нафтилкетона общей ф-лы $HOC_{10}H_6COR$. Напр., кетоны ф-лы 1,2-$HOC_{10}H_6COR'COOH$ (R′— алкил или арил- или алициклич.—замещ алкил с общим кол-вом атомов С 4—18) восстанавливают с образованием к-ты ф-лы 1,2—$HO\ C_{10}H_6CH_2R'COOH$, которую затем окисляют с образованием соответствующего нафтохинона-1,4. Конденсацией себациновой к-ты с 2-нафтолом в присутствии $BF_3 \cdot 3(C_2H_5)_2O$ получают 9-кето-9(1′-окси-2′-нафтил)-нонан-1-карбоновую к-ту, выход 40—44%, т. пл. 137,5—139°; ее восстанавливают (Zn — Hg и 36%-ная HCl в 95%-ном спирте) до этилового эфира 9-(1′-окси-2′-нафтил)-нонан-1-карбоновой к-ты и окисляют последнюю CrO_3 в CH_3COOH при 50°, а затем при 67 ± 2° с образованием этилового эфира 9-(2′-нафтохинонил-1′,4′)-нонан-1-карбоновой к-ты, выход 29,5%, т. пл. 74—75°. Соответствующую к-ту (т. пл. 109—110°) получают восстановлением эфира щел. р-ром $Na_2S_2O_4$ в хинол и последующим окислением хинола Ag_2O в эфире; окись — к-та, т. пл. 99,5—100,5°. Этиловый эфир 9-(2′-нафтохинонил-1′,4′)-нонан-1-карбоновой к-ты, H_2O_2 и соды в водн. диоксане при 70° образует окись — эфир (т. пл. 56—58°), превращающуюся под действием 96%-ной H_2SO_4 при 5—20°, а затем CH_3COOH при 100° в к-ту, выход 94%, т. пл. 104—105°; эта к-та при обработке 30%-ной H_2O_2 в водн. диоксане, содержащем соду, при 67—70°, а затем после удаления избытка H_2O_2 и обработки 25%-ным NaOH и $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ дает 8- (3′-окси-2′-нафтохинонил-1′,4′) -октан-1-карбоновую к-ту. Получены также следующие в-ва: 9-(1′-окси-2′-нафтил)-нонан-2-карбоновая к-та, т. пл. 96—97,5° (метиловый эфир, т. пл. 60—62°; этиловый эфир, т. пл. 52°); метиловый эфир 9-(2′-нафтохинонил-1′,4′)-нонан-1-карбоновой к-ты, т. пл. 63—64°; этиловый эфир 9-(3′-бром-2′-нафтохинонил-1′,4′) -нонан- 1-карбоновой к-ты, т. пл. 87,5—89°; 9-(3′-окси-2′-нафтохинонил-1′,4′)-нонан-1-карбоновая к-та; 2-(4′-циклогексилбутирил)-1-нафтол, т. пл. 103—104°; 2-[α-(*n*-феноксифенил)-бутирил]-1-нафтол, т. пл. 121—123°; 2-лаурил-1-нафтол, т. пл. 75—77°; 2-миристил-1-нафтол, т. пл. 80—82°, 2-(ω-бромундекоил)-1-нафтол, т. пл. 104—105°; 2-стеароил-1-нафтол, т. пл. 62—63,6°. В. У.

33836 П. Циклический способ получения изоцинхомероновой кислоты и ниацина и выделения ниацина. Ариес, Сакс (Procédé cyclique de préparation de l'acide isocinchoméronique et de la niacine et de récupération de la niacine. Ariès Robert S., Sachs Albert P.) [Ets Givaudan, Lavirotte et Cie.]. Франц. пат. 1071968, 7.09.54 [Prod. pharmac., 1955, 10, № 1, 35 (франц.)]

2-Метил-5-этилпиридин и разб. HNO_3 непрерывно загружают в реакционный аппарат, непрерывно извлекают часть реакционной смеси и выделяют в последующих стадиях изоцинхомероновую к-ту (I) и нитрат ниацина (никотиновой к-ты). Полученные I и HNO_3 снова вводят в реакционный аппарат, где т-ра не превышает 180—185°. О. С.

33837 П. Способ получения сложных эфиров адренохрома. Шёллер, Марквардт (Procédé pour la préparation des esters de l'adrénochrome. Scholler Walter, Marquardt Johann J. P.) [L'Alimentation Equilibrée]. Франц. пат. 1067813, 18.06 54 [Chimie et industrue, 1954, 72, № 6, 1219 (франц.)]

Производные адреналина, у которых оксигруппа в боковой цепи ацилирована остатком органич. карбоновой к-ты, обрабатывают в слабокислой среде (HCOOH) без доступа кислорода воздуха агентом дегидрирования или окислителем, в частности Ag_2O, причем в результате отщепления 4 атомов Н, замыкания индольного кольца и образования хинона образуется сложный эфир адренохрома, который выделяют охлаждением и (или) осаждением соответствующим р-рителем. Я. К.

33838 П. Метод получения прогестерона (Verfahren zur Herstellung von Progesteron) [The Upjohn Co.]. Швейц. пат. 290742, 17.08.53 [Chimia, 1954, 8, № 1, 22 (нем.)]

Озонируют стигмастадиен-(4, 22)-он-(3), проводят восстановительное разложение 22,23-озонида до 3-кето-*бис*-норхолен-(4)-аля-(22), превращают последний в эфир энола, озонируют и разлагают образовавшийся 20,22-озонид. К. М.

33839 П. Способ получения 3,11,20-трикето-17α-окси-21-ацетокси-Δ^4-прегнена (Verfahren zur Herstellung von 3,11,20-Triketo-17α-hydroxy-21-acetoxy-Δ^4-pregnen) [Research Corp.]. Швейц. пат. 296835, 1.05.54 [Chimia, 1954, 8, № 7, 185 (нем.)]

Кортизонацетат получают р-цией гидразина с 4-бром-3,11,20-трикето-17α-окси-21-ацетоксипрегнана и отщеплением гидразонной группы от полученного 3,11, 20-трикето-17α-окси-21-ацетокси-Δ^4-прегнен-3-гидразона. В. У.

33840 П. Изомеризация. Отт, Сломп (Isomerization. Ott Arnold C., Slomp George, Jr) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2694078, 9.11.54

$\Delta^{17(20)}$-Стероид-20-ацилат получают смешением Δ^{20}-стероид-20-ацилата, имеющего углеродный скелет прегнана, который единственным заместителем у 17-го и 21-го атомов С, кроме углерода, имеет Н, с кислым катализатором в безводн. среде, содержащей ионы к-ты. И. Ш.

33841 П. Способ получения соединений стероидного ряда (Procédé de préparation de composés de la série des steroides) [Farbwerke Hoechst Vormals Meister Lucius und Brüning]. Франц. пат. 1060639, 5.04.54 [Chimie et industrie, 1954, 71, № 6, 1172 (франц.)]

Для получения производных $\Delta^{4,5,16,17}$-прегнадиен-ол-(21)-диона-(3,20) (I) конденсируют $\Delta^{5,6,16,17}$-прегнадиен-ол-(3)-он-(20) с щавелевым эфиром; полученный эфир в форме енольной соли обрабатывают иодом; на 21-иод-$\Delta^{5,6,16,17}$-прегнадиен-ол-(3)-он-(20) действуют солями органич. к-т, после чего окисляют полученный продукт р-ции с образованием производных I. О. С.

33842 П. Способ получения α-эстрадиола (Procédé pour la fabrication d'alphaoestradiol) [Syntex S. A.]. Швейц. пат. 291044, 1.09.53 [Chimia, 1954, 8, № 1, 22 (нем.)]

Эстрадиол получают р-цией $LiAlH_4$ с эфиром эстрона и низшей алифатич. кислоты. М. М.

33843 П. Производные циклопентанфенантрена и способ их получения. Розенкранц, Джерасси (Cyclopentanophenanthrene derivatives and

process. Rosenkranz George, Djerassi Carl) [Syntex Soc. An.]. Пат. США 2703805, 8.03.55

Этерифицированные в положении 21 эфиры Δ^4-прегнен-3,20-дион-17α, 21-диола и Δ^4-прегнен-3,11,20-трион-17α, 21-диола получают дибромированием аллопрегнан-3,20-дион-17α, 21-диола и аллопрегнан-3,11,20-трион-17α, 21-диола, нагреванием полученного 2,4-дибромпроизводного с иодидом щел. металла для превращения в соответствующие 2-иод-Δ^4-производные и обработкой последних восстановителями. Ю. В.

33844 П. Способ получения декстрана. Стейвли (Process for preparing dextran and the dextran resulting from said process. Stavely Homer E.) [Commercial Solvents Corp.]. Канад. пат. 505456, 31.08.54

Декстран для клинич. применения, содержащий не менее 95% 1—6 глюкозных связей получают, повергая частичному кислотному гидролизу декстран, полученный выращиванием культуры Leuconostoc mesenteroides NRRL B-512 на питательной среде, и выделяют водорастворимый декстран с вязкостью 2,5—3,5 *ccm* для 6%-ного водн. р-ра при 25° и мол. весом в пределах 25 000—250 000. О. М.

33845 П. Устилаговая кислота и способ ее получения. Хаскинс (Ustilagic acid and method of preparing the same. Haskins Reginald H.), [National Research Council]. Канад. пат. 497221, 27.10.53

Патентуется способ получения устилаговой к-ты (I), растворимой в метаноле, пиридине, 2,3-бутандиоле, 1,2-пропандиоле и этаноле, слабо растворимой в кровяной сыворотке, растительных маслах, бутаноле и ацетоне, не растворимой в воде, глицерине, этилацетате, амилацетате, диэтиловом эфире и петр. эфире. При суспендировании в твердом виде в углеводородном масле I дает в ИК-части спектра характерные полосы поглощения (в микронах): 2,98; 5,76; 8,04; 8,54; 8,88; 9,38; 9,38; 9,68; 10,18; 10,72; 11,22; 11,76. I подавляет рост ряда грамположительных и грамотрицательных бактерий и многих грибков; образует соли с основаниями; состоит из C, H и O; $\alpha^{28}+7°$ *D* (в пиридине); т. пл. 146,7°. Способ получения I заключается в глубинной ферментации при 24—34° асептич. аэрированной культуры *Ustilago zeal* в водн. среде с pH между 4 и 7, содержащей растворимый углевод, источник ассимилируемого азота и минер. соли; ферментация ведется до тех пор, пока не поглотится углевод, после чего водн. среда подвергается дальнейшей ферментации до образования I. Л. М.

33846 П. Антибиотик и способ его получения. Карвахаль (Antibiotic agents and processes for making the same. Carvajal Fernando) [Schenley Industries, Inc.]. Канад. пат. 499739, 2.02.54

При росте культуры *Bacillus subtillis* (NRRL-B1324) образуется антибиотик, активный против грамположительных и грамотрицательных бактерий, в частности *Escherichia coli* и *Proteus vulgaris*, а также против патогенных грибков, включая *Candida albicans*. В очищ. виде он представляет собой твердое амфотерное белое в-во, несколько гигроскопичное, спекающееся (не плавясь) ~200°. Вероятная эмпирич. ф-ла $C_{12-14}H_{18-20}N_2O_{3-5}$, мол. вес порядка 261—272, элементарный состав: C 50—52%, H — 6,8—7,0%, N 7,9—8,5%, не содержит S; легко растворяется в воде, водн. низших алифатич. спиртах, алифатич. кетонах, гликолях, феноле и вообще в водн., смешивающихся с водой полярных органич. р-рителях и практически не растворяется в безводн. низших алифатич. спиртах, содержащих не менее 2 атомов C, низших алифатич. кетонах, алкильных эфирах низших алифатич. к-т, эф., хлф., петр. эф., нитрометане и вообще в безводн. неполярных органич. р-рителях; может быть подвергнуто диализу через ацетилцеллюлозные и т. п. мембраны и диффундирует через агар; не извлекается из водн. р-ров бутанолом, этилацетатом и C_6H_6 при pH 1,5—9,5 и не высаливается из водн. р-ров при насыщении солью водн. части; дает положительную нингидриновую и биуретовую р-цию: в ~1% водн. р-рах $\alpha_D^{20}+78°$, $\alpha_{5400}^{20}+95°$; при плавлении с NaOH выделяет пары NH_3 и аминов, содержит альдегидную группу, не менее 2-х близко расположенных OH, может образовать энольную форму. Ю. В.

33847 П. Получение антибиотика (Verfahren zur Herstellung eines Antibiotikums) [Farbenfabriken Bayer]. Швейц. пат. 285623, 5.01.53 [Chem. Zbl., 1953, **124**, № 40, 6536 (нем.)]

Пикромицин (I) получают выращиванием обычным способом *Streptomyces felleus* (NRRL 2251), подщелачиванием культуральной жидкости, извлечением из нее органич. р-рителями и экстракцией из р-ров подкисленной водой соответствующей соли; из водн. экстракта далее выделяют свободный I, т. пл. 169—170°, $\alpha_D^{24}-50°$ (хлф.), $\alpha_D^{23}+8°$ (сп.), содержание N ~3%, не содержит метоксила. Ю. В.

33848 П. Эфиры пенициллина (Penicillin esters) [Lovens Kemiske Fabrik Ved. A. Kongsted]. Австрал. пат. 157541, 22.07.54

Соли пенициллина (I) вводят в р-цию с третичным галоидным амином ф-лы XR′NR″R‴, где X — галоид, R′—2-валентный алкильный остаток, R″ и R‴ — алкил, аралкил, или R″ и R‴ вместе с N образуют гетероциклич. кольцо; по другому способу смешанный ангидрид I и алифатич. карбоновой к-ты вводят в р-цию с аминоалкоголем вышеприведенной ф-лы, в которой вместо X стоит OH. О. М.

33849 П. Получение солей пенициллина. Анслоу (Preparation of salts of penicillin. Anslow Winston K.) [Glaxo Lab., Ltd]. Канад. пат. 503436, 1.06.54

Для получения солей пенициллина (I) с основаниями и металлич. солей I обрабатывают р-р I в инертном р-рителе солью третичного органич. основания с общей ф-лой NR′R″R‴ и алифатич. или замещ. алифатич. к-ты (⩽6 атомов C в прямой углеродной цепи) или бензойной к-ты. При этом осаждается основная соль I, причем R′, R″ и R‴ представляют собой алкильные или алкенильные группы, содержащие ⩽ 4 атомов C, или же R′ и R″ являются частью гетероциклич. кольца; кольцо вместе с любым алкильным заместителем содержит ⩽8 атомов C. Соли I с третичными аминами могут быть превращены в металлич., напр. Na- или Ca-соли I. В качестве р-рителя берут амилацетат, диэтиловый эфир, бутилацетат или метилизобутилкетон, а в качестве третичного органич. основания: триэтиламин, N-этилпиперидин, или N-этилгексагидропиколин. Л. М.

33850 П. Соли пенициллина (Penicillin salts) [The Distillers Co. (Biochemicals) Ltd]. Австрал. пат. 160057, 16.12.54

Для очистки пенициллина (I) обрабатывают его или его соли с оксиканном (II) (или его солью) в таком р-рителе, в котором II—I практически нерастворимы, отделяют осадок II—I, суспендируют его в смеси воды и не смешивающегося с водой органич. р-рителя, разлагают II—I в кислой среде, экстрагируют выделившийся I органич. р-рителем и выделяют из него очищ. I. Ю. В.

33851 П. Соли хлортетрациклина. Уэйденхеймер, Риттер (Chlortetracycline salts. Weidenheimer Joseph F., Ritter Lawrence) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 499646, 2.02.54

Соли этилендиамина (I) с хлортетрациклином (II) или кислыми солями II с дикарбоновыми к-тами получают р-цией I в нейтр. р-ре со II или кислой солью II с дикарбоновой к-той и выделением образовавшейся соли. В частности, указано получение двойной соли II с I и поликарбоновой к-той, а также применение в качестве поликарбоновой к-ты винной или янтарной к-т. В. У.

33852 П. Дихлорацетамиды (Dichloracetamides)[May and Baker Ltd]. Австрал. пат. 157091, 1.07.54

Стереоизомерные дихлорацетамиды (или их смеси) общей ф-лы n-$R^3C_6H_4CH(OR^1)CH(CH_2OR^2)NHCOCHCl_2$, где R^1 и R^2-(оба или один из них) атомы H, низшие алкилы или аралкилы или же вместе представляют 2-валентный атом или группу атомов, связывающие оба кислорода, напр. группу —CO— или —CHR^4— (R^4 — H, низший алкил, циклоалкил, арил или аралкил), а R^3 — H или NO. Способ состоит в том, что на амин n-$R^3C_6H_4CH(OR^1)CH(NH_2)CH_2OR^2$ действуют хлоралем или хлоральгидратом в присутствии щел. цианида (катализатора) и связывающего к-ту агента. Р-цию проводят в присутствии избытка амина или цианида или же в присутствии дополнительного связывающего к-ту агента. Я. К.

33853 П. Способ приготовления *трео*-1-*n*-нитрофенил-2-амино-1,3-пропандиола (Procédé pour la préparation du thréo-1-p-nitrophényl-2-amino-1,3-propanediol) [Farmaceutici Italia]. Франц. пат. 1055988, 23.02.54 [Prod. pharmac. 1954, 9, № 8, 453 (франц.)]

Диацильные-O,N-производные 1-фенил-2-амино-1,3-пропандиолов (*эритро*, *трео*, или смесь их) обрабатывают дегидратирующими агентами в присутствии инертного органич. р-рителя и превращают в хлоргидрат-O,O-диацильных производных *трео* формы. Полученный хлоргидрат нитруют при т-ре $<0°$, после чего омыляют в нитрационной смеси и получают *трео*-1-*n*-нитрофенил-2-амино-1,3-пропандиол. С. С.

33854 П. Ацилирование алкиламинов. Уэянаги (Acylation of alkamines. Ueyanagi Jisaburo) [Takeda Pharmaceutical Industries Co.]. Япон. пат. 1375,2.04.53 [Chem. Abstrs., 1954, 48, № 20, 12173 (англ.)]

Тартрат $RCH(NH_2)CH_2OH$ (3,6*г*) и $CHCl_2COOH$(4 *г*) нагревают на водяной бане, р-р охлаждают и по добавлении эфира получают 2,9 *г* (65%) белого осадка $RCH(NH_2\cdot Cl_2CHCOOH)CH_2O_2CCHCl_2$ (I); при подщелачивании 4,5 *г* I в водн. р-ре $NaHCO_3$ получается 2,9 *г* $RCH(NH\cdot COCHCl_2)CH_2OH$ (II), иглы, т. пл. 150—151°; 2,5 *г* $RCH(NH_2HCl)CH_2OH$ и 3 *г* $Cl_2CHCOOH$ нагревают на водяной бане, охлаждают, прибавляют эфир и получают 2,5 *г* (69%) белого осадка $RCH(NH_2HCl)CH_2O_2\cdot CCHCl_2$ (III); 3,6, III в водн. р-ре подщелачивают $NaHCO_3$, получают 3 *г* II, т. пл. 150—151°. В приведенных выше ф-лах RD-*трео*-*n*-$O_2NC_6H_4CHOH$. Ю. В.

33855 П. Выделение полимиксина. Даймонд (Recovery of polymyxin. Diamond James B.), [The Distillers Co., Ltd]. Канад. пат. 507162, 9.11.54

Способ выделения (и очистки) полимиксина из водн. р-ров состоит в адсорбции его на ионообменном в-ве (сополимере дивинилбензола с акриловой или метакриловой к-той) и последующем вымывании водн. р-ром $CaCl_2$. М. К.

33856 П. Антибиотические составы (Antibiotic compositions) [American Cyanamid Co.]. Австрал. пат. 156494, 27.05.54

Метод получения лекарственного препарата состоит в тщательном смешении антибиотика (бензилпенициллин, ауреомицин, террамицин или хлорамфеникол) или их солей и эфиров по крайней мере с одним соединением из группы бензилового или алкилового эфиров апраоксибензойной к-ты, содержащих в спиртовой части 1—7 атомов С. Л. Х.

33857 П. Композиция прокаинпенициллина G. Химелик (Procaine-penicillin C compositon. Himelick Robert E.). Пат. США 2694665, 16.11.54

Композиция для приготовления водн. суспензии прокаинпенициллина G состоит из частиц прокаинпенициллина G, покрытых фосфолипоидом, содержащим <1 атома N. Ю. В.

33858 П. Способ получения, концентрирования и стабилизации растворимых в жирах ценных веществ из моркови. Тидт, Девальд (Processes for the production, concentration and stabilization of fat fat-soluble valuable substances from carrots and the resulting product. Tiedt Friedrich, Dowald Roderich). Пат. США 2656274, 20.10.53

Для извлечения, концентрирования и стабилизации провитамина A, витамина E, антиоксидантов и подобных ценных жирорастворимых в-в, содержащихся в моркови, с сохранением их взаимных отношений, свежую морковь тщательно измельчают и обрабатывают эмульгатором жиров при т-ре его плавления, разделяют жидкие и твердые в-ва и отделяют жирный слой из полученной жидкости, который смешивают с соответствующими в-вами, повышая устойчивость и физиологич. ценность получаемых препаратов. Ю. В.

33859 П. Витаминные препараты и способы их получения. Ролинс (Vitamin preparations and methods of obtaining the same. Rawlins Albert L.) [Parke, Davis and Co.]. Канад. пат. 506321, 5.10.54

Патентуются устойчивые, прозрачные водн. р-ры, в состав которых входят масла, содержащие жирорастворимые витамины, в частности эфиры витамина A с высокомолекулярными алифатич. карбоновыми к-тами нормального строения, и компонент, сообщающий растворимость в воде — моноэфир алифатич. карбоновой к-ты нормального строения, содержащей 16—21 атомов с полиэтиленгликолями нормального строения с мол. в. 700—1500. В состав этих препаратов могут входить также высоковакуумные дистиллаты, полученные из масел, содержащих эфиры витамина A; в частности, при употреблении этих эфиров, полученных из неомыленного жира печени рыб, в состав препарата в качестве солюбилизирующего агента входит моноэфир стеариновой к-ты и полиэтиленгликоля с мол. в. ~ 1000. Ю. В.

33860 П. Антигистаминная контрастная инъекционная среда для лучей Рентгена. Ольссон (Antihistaminic injectable x-ray contrast media. Olsson Olle Gunnar Anton) [Aktiebolaget Leo]. Пат. США 2704270, 15.03.55

Фармацевтический состав для внутреннего вливания, являющийся контрастной средой для лучей Рентгена, содержит водн.р-р простого эфира β-диалкиламиноэтилбензигидрила и по меньшей мере одну соль 3,5-дииод-4-пиридон-N-уксусной к-ты. Ю. В.

33861 П. Препараты для удаления токсичных тяжелых металлов из организма человека. Берсуэрт (Medical preparations for removing toxic heavy metals from the human body. Bersworth F. C.). Англ. пат. 715976, 22.09.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, i 167 (англ.)]

Лечебный препарат для удаления токсичных тяжелых металлов из крови человека и животных состоит из нетоксичной соли щел. металла Ca внутрикомплексного соединения алкиленполиаминполиуксуной к-ты (в особенности этилендиаминтетрауксусной к-ты) в р-ре, не содержащем пирогенов с pH 7,2—7,4. Ю. В.

33862 П. Таблетки с покрытием и материал для покрытия. Спрадлинг (Coating material for tablets and coated tablets. Spradling Arch B.) [The Upjohn Co.]. Пат. США 2693436, 2693437, 2.11.54

Предлагается для покрытия медицинских таблеток смесь из 200 ч. сахара, 2—7 ч. водорастворимой оксиэтилцеллюлозы (2693436) или Na-соли карбоксиметилцеллюлозы (2693437) и 0,5—3 ч. TiO_2. Покрытие это отличается эластичностью и сопротивляемостью разлому. О. М.

33863 П. **Улучшенный состав массы для медицинских свечей** (Perfectionnements apportés à la constitution des excipients pour suppositoires) [Soc. Marocaine de Produits Chimiques et agricoles]. Франц. пат. 1044196, 16.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 32, 7239 (нем.)]

В состав массы для свечей входят (в %): 65—84 гидрированного жира рыбьей печени, 5—20 спермацета, 1—10 лецитина и 0,1 стабилизатора (в особенности, пропилового эфира галловой к-ты). В. У.

33864 П. **Местноанестезирующие составы. Эпстейн, Невин** (Locae anesthetic compositions. Epstein Elias, Nevin Marshall I.) [Novocol Chemical M'F'G' Co., Inc]. Канад. пат. 504159, 6.07.54.

Препарат содержит водн. р-р N-изобутиламиноэтилового эфира *n*-аминобензойной к-ты и хлоргидрат 2-метиламиногептана (конц-ия которого ~1-100—1-1000 от веса состава) или берут указанные компоненты в виде оснований, HCl, $NaHSO_3$ и NaCl. Указанный препарат дает глубокую анестезию без токсич. эффекта. М. К.

33865 П. **Аналгетическая смесь. Сейфтер** (Analgesic composition. Seifter Joseph) [American Home Products Corp.]. Пат. США 2687366, 24.08.54

Патентуется аналгетич. смесь, содержащая ацетилсалициловую к-ту и нетоксичную соль N-метил-ω-фенил-*трет*-бутиламина. Эта нетоксичная соль увеличивает аналгетич. эффект и при этом не вызывает симптомов возбуждения центральной нервной системы. А. И.

33866 П. **Бактериостатические составы. Винсент** (Compositions. Vincent James G.) [Noned Corp.]. Канад. пат. 506319, 5.10.54

Патентуются жидкие составы из спирта или его смеси с *изо*-C_3H_7OH, глицерина (I) или моноглицерида, мочевины (II) или уретана, технич. чистых солей желчных к-т и экстракта семян айвы (III), обладающие бактериостатич. действием в присутствии 10% кровяной сыворотки. Даны примеры составов с приблизительными значениями отношений ингредиентов: а) 19,4 этилового спирта, 7,8 I, 10,4 II, 2,6 Na-соли таурохолевой к-ты, 52,2 1%-ного III; б) 11,1 этилового спирта, 4,1 I, 5,4 II, 1,4 Na-соли таурохолевой к-ты, 27 1%-ного III и 51 воды. Применяются в качестве жидкой основы при изготовлении лекарственных и косметич. составов. Ю. В.

33867 П. **Дезинфицирующее средство. Лёйкс** (Desinfektionsmittel. Leuchs Friedrich) (Farbenfabriken Bayer A.-G). Пат. ФРГ 894898, 29.10.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 1, 169 (нем.)]

Патентуется дезинфицирующее средство, действующее в особенности против туберкулезных бацилл, содержащее или состоящее из четвертичного аммониевого основания, в молекуле которого имеется не менее одного высшего алифатич. углеводородного остатка и четвертичный атом N связан, по крайней мере через 2 атома С, с мочевинной группировкой алкилмочевины, или ацилмочевины, ацилтиомочевины, или ацилгуанидина; кроме того, у N-атома находится алкильный или аралкильный остаток. И. Г.

33868 П. **Противодерматитная салфетка. Махон** (Diaper. Mahon Thomas J.) [Homemakers' Products Corp.]. Пат. США 2643969, 30.06.53

Для лечения аммиачного дерматита предложена салфетка, пропитанная *n*-диизобутил-крезокси-этоксиэтилдиметилбензиламмоний-хлоридом, подавляющим рост *B. ammoniagenes*. Л. М.

См. также: Синтетич. соед. 32445, 32448—32451, 32455, 32505, 32532, 32540; 10896Бх, 11073Бх, 11106Бх, 11108Бх, 11111Бх, 11112Бх, 11135Бх. Природные в-ва 32522Бх, 32614, 32623, 32628, 32635, 32650, 32651, 32659, 32837—32843; 10460Бх, 10461Бх, 10588—10591Бх, 10690—10693Бх, 10968Бх, 11097Бх, 11145Бх

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

33869. **О некоторых веществах, существенно влияющих на качество фотографического изображения. Михайлов В. Я.**, Тр. Центр. н.-и. ин-та геод., аэросъемки и картогр., 1955, № 107, 79—94

Исследовалось влияние различных органич. в-в и $NH_2 - NH_2$ на процесс проявления. Показано, что при проявлении сильно передержанных снимков полезно применение антивуалирующего в-ва бензотриазола (I), снижающего средние плотности, но увеличивающего интервал плотностей (возрастает γ вследствие избирательного действия I на различно экспонированные участки). Оптимальная конц-ия I зависит от фотографич. материала и проявляющего р-ра (проявители с низким pH более чувствительны к действию I). Если повышение γ нежелательно, в проявитель вводится персульфат аммония (II). Найдено оптимальное соотношение I и II; рекомендуются также проявляющие р-ры с низким pH. Хорошими антивуалирующими в-вами могут служить также 1-этил-2-меркапто-5-сульфобензотриазол и фенилмеркаптотетразол (последний обладает очень высокой эффективностью антивуалирующего действия, что затрудняет его дозирование в проявителе). Для проявления недодержанных снимков рекомендуется гидразинсульфат (III). Наилучшие результаты III дает с аэропленками панхром-10 и Инфра-760. Так как изображение может быть сильно вуалированным, III применяют только в проявителях с I и содой. Для каждого фотоматериала существует оптимальное соотношение кол-в III и I. Т. Т.

33870. **Двуокись тиомочевины как органический восстановитель. Гор** (Thiourea dioxide as an organic reducing agent. Gore P. H.), Chemistry and Industry, 1954, № 44, 1355 (англ.)

Двуокись тиомочевины (формамидинсульфиновая к-та) (I), известная как энергичный восстановитель металлич. ионов в аммиачной среде, применяется в фотографии. Установлено, что I является весьма энергичным восстановителем органич. соединений: ароматич. нитро-, азокси-, азо- и гидразосоединения восстанавливаются до аминов, хиноны — до гидрохинонов, а некоторые красители до их лейкооснований. Выход обычно высокий. Кетоны и α-дикетоны не восстанавливаются. Р-ция восстановления идет по схеме $H_2N - C(=\overset{+}{N}H_2) - \overset{-}{SO_2} + H_2O \rightarrow H_2N - C(=\overset{+}{N}H_2) - \overset{-}{SO_3} + H_2$. Восстановление проводят в воде, пиридине или диметилформамиде (или их смеси) при избытке NH_3 или едкой щелочи. I сразу добавляют к р-ру органич. соединений и смесь нагревают до 70° при перемешивании. А. Х.

33871. **Химический обзор. Хорнсби** (Chemical reviews. Hornsby Keith), Brit. J. Photogr., 1953, 100, № 4835, 34—36 (англ.)

Обзор новых способов фотографич. копирования документов: прямого позитивного процесса, основанного на диффузии солей серебра (см. также РЖХим, 1954, 15490), и способа рефлексной печати с применением диазосоединений. Описываются способы получения обра-

щенного изображения на галоидосеребряных эмульсиях, дающих при действии света лишь внутреннее скрытое изображение, с использованием поверхностного проявителя, содержащего вуалирующие в-ва. При этом эмульсионные зерна с внутренним скрытым изображением не проявляются и в результате проявления получается позитивное изображение. Н. С.

33872. Галоидированные в бензильном остатке бензил-*n*-диазоанилины и их производные. Новая группа диазосоединений для диазотипии. Висмек (Benzil-p-diazoanilina halogenată în nucleul benzilic şi derivaţii ei. Un nou grup de diazoderivaţi pentru diazotipie. Wiszmek C.), Rev. chim., 1954, 5, № 12, 596—600 (рум.; рез. русс)

В качестве диазосоединений для диазотипии изучены двойные соли с $ZnCl_2$: 2′,6′-дихлорбензил-*n*-диазоанилина; 2′-хлорбензил-*n*-диазоанилина; 2′,6′-дибромбензил-*n*-диазоанилина; 2′,6′-дихлорбензил-3-хлор-4-диазоанилина; 2′,6′-дихлорбензил-3-бром-4-диазоанилина; 2′,6′-дихлорбензил-2-метокси-4-диазоанилина; 2′,6′-дихлорбензил-2-метокси-5-хлор-4-диазоанилина; 2′,6′-дихлорбензил-2-метокси-5-метил-4-диазоанилина и 2′,6′-дихлорбензилбензиламино-4-диазобензола. Применение галоидированных в бензильном остаткебензил-*n*-диазоанилинов и их производных (ГДА) ведет к улучшению диазотипных изображений. ГДА более устойчивы, чем производные алкилированного, арилированного или аралкилированного в аминогруппе *n*-диазоанилина, и легко дают темную и даже черную окраску при чистобелом и не желтеющем со временем фоне копии. С помощью ГДА можно получить нерастворимые красители. ГДА обладают значительной энергией сочетания; поэтому проявление бумаги возможно при употреблении слабых щел. р-ров, что устраняет опасность склеивания отпечатков. ГДА можно применять также для бумаги, проявляемой сухим способом, принимая меры для предупреждения преждевремен. азосочетания. В. У.

33873. Цветофотографический процесс в аэрофотографии. Михайлов В. Я., Цыганов М. Н., Тр. Центр. н.-и. ин-та геод., аэросъемки и картогр. 1955, № 107, 5—48

Описаны исследования, проводившиеся для приспособления цветофотографич. процесса к работе в полевых условиях. Приводится регламент негативного процесса, позволяющий получать в полевых условиях цветные негативы хорошего качества. Доказывается возможность замены диэтил-*n*-фенилендиаминсульфата на этилоксиэтил-*n*-фенилендиаминсульфат, K_2CO_3 на эквимолекулярное кол-во Na_2CO_3, а также возможность применения одних и тех же р-ров для негативного и позитивного процессов. Рецептура р-ров упрощена, и продолжительность проведения процесса обработки сокращена. Приводится способ дубления фотоматериалов хромовыми квасцами, позволяющий вести обработку пленки при более высокой т-ре. Рекомендуется применение бензотриазола как антивуалирующего в-ва, солей Tl для увеличения светочувствительности и йодистых солей для улучшения цветового баланса. Рекомендуются рецептура р-ров и аппаратура для обработки цветофотографич. материалов в полев. условиях. Т. Т.

33874. Опыты применения цветофотографического процесса для аэросъемки и картографии. Михайлов В. Я., Тр. Центр. н.-и. ин-та геод., аэросъемки и картограф., 1955, № 107, 55—77

Изложены результаты опытов сравнительной фотосъемки на черно-белых и цветных аэропленках и описан способ получения фотоизображения методом анаглифии на цветных фотоматериалах. Для повышения дешифрируемости аэроснимков рекомендуется проводить фотосъемку на цветных пленках: фотограмметрич. обработка не вызывает затруднений, а при наблюдении на стереоприборах даже установлено некоторое преимущество цветных снимков; цветофотографич. материалы менее подвержены деформации по сравнению с черно-белыми; несмотря на меньшую разрешающую способность цветных пленок, передача мелких деталей вследствие наличия цветового контраста не хуже, чем на черно-белых фотоматериалах. Описывается применение цветофотографич. процесса в картографии. Приводятся кривые спектрального поглощения различных полиграфич. красителей с точки зрения оценки качества репродуцирования на негативную пленку и печати на позитивную пленку и фотобумагу. Рекомендуется применение при репродуцировании цветных карт позитивной цветной пленки, а также цветной пленки с обращением. Т. Т.

33875. Международная конференция по фотографии и ее применению. (Лондон, 19—25 сентября 1953 г.) (Internationale Konferenz über Photographie und ihre Anwendung (London 19—25,September 1953), Angew. Chemie, 1954, 66, № 9, 259—261 (нем.)

33876 П. Эфиры целлюлозы и низших жирных кислот, стабилизированные монопиперонилатом резорцина. Мейер, Бройлс (Cellulose lower alkanoates stabilized with resorcinol monopiperonylate. Meyer Lester W. A., Broyles Margaret H.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2708638, 17.05.55

Патентуются пластики, включающие эфир целлюлозы и органич. к-ты (ацетат, пропионат, бутират, ацетопропионат или ацетобутират целлюлозы), пластификатор и в качестве в-ва, препятствующего порче пластика под действием УФ-лучей, монопиперонилат резорцина в кол-ве 0,75—5% от веса эфира целлюлозы. С. Б.

33877 П. Способ повышения светочувствительности галоидосеребряных эмульсий. Бирр (Verfahren zur Steigerung der Empfindlichkeit von Halogensilberemulsionen. Birr Emil-Joachim). Пат. ГДР 7378, 9.06.54

Патентуется способ повышения светочувствительности (S) галоидосеребряных эмульсий, отличающийся тем, что эмульсия на любой стадии после 1-го созревания подвергается воздействию водорода (Н) в присутствии акцепторов Н или без них. В качестве акцепторов Н названы коллоидная Pt, Рэней-Ni и соли, из которых при восстановлении образуются активаторы Н. Н вводят в эмульсию извне или получают в ней в результате хим. р-ции, напр. путем воздействия воды на гидрид металла. Газообразный Н тщательно очищают от вредных примесей (H_2S, AsH_3 и др.) пропусканием через р-р $KMnO_4$. Н может применяться в присутствии других в-в, вводимых в эмульсию для повышения S, напр. солей Au, стабилизаторов, сенсибилизаторов, компонент цветного проявления и др. Кол-во вводимого в эмульсию Н колеблется в широких пределах (приблизительно, 10—1000 *мл* на 1 *кг* эмульсии). При введении в 1 *кг* мелкозернистой AgBr,J-эмульсии перед поливом при 40° в течение получаса 0,75 *л* Н, также как при введении в аммиачную эмульсию во втором созревании при 45° 0,15 *л* Н в присутствии 10 *мл* платинохлористоводородной к-ты, достигается увеличение S в 2 раза. Предполагается, что воздействие Н на S эмульсии связано с увеличением размеров или числа центров светочувствительности вследствие выделения металлич. Ag. С. Б.

33878 П. Способ получения соединений метинового ряда и их применение (Procédé de préparation de composés de la série des méthines, composés méthiniques ainsi obtenus et leurs emplois dans l'industrie). [Ciba Soc. An.]. Франц. пат. 1039657, 8.10.53 [Teintex, 1954, 19, № 4, 305 (франц.)]

Патентуются применяемые для сенсибилизации фотографич. эмульсий полиметиновые желтые и оранжевые

красители общей ф-лы (R″N — N(R) — C(CH = = CHR′) — CH = CR‴)X⁻, где R — алкил или арил; =CHR′ — остаток ароматич. альдегида; R″ — алкил; R‴ — H или остаток R′ — CH = CH; X — анион О. С.

33879 П. Суперсенсибилизированные фотографические эмульсии, содержащие неионизированные красители. Карролл, Джонс (Supersensitized photographic emulsions containing un-ionized dyes. Carroll Burt H., Jones Jean E.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2704715, 22.03.55

Патентуются фотографич. эмульсии, суперсенсибилизированные смесью красителей общих ф-л [R—Z= =CH — C(R^2) — CH — Z′— R′]$^+$X$^-$ и R^3— N(Y)—C= =CH—C[C(Q)=C—$\bar{O}$] = CH — C(Y′) = $\overset{+}{N}$ — R^4, где R, R^1, R^3 и R^4— алкил; R^2— арил или пиррил; Z и Z′— гетероциклич. азотсодержащие остатки, применяемые в цианиновых красителях; X — кислотный остаток; Y и Y′— неметаллич. атомы для построения остатков бенатиазола, нафтотиазола, бензоселеназола, нафтоселеназола и нафтоксазола; Q — неметаллич. атомы, необходимые для построения остатков индандиона, изоксазолона, барбитуровой и тиобарбитуровой к-т. Приведены спектрограммы, получаемые при введении в эмульсии 3,3′-диэтил-9-фенилтиакарбоцианиниодида и 1,3-диэтил-5-[ди-(3-этил-4,5-бензобенатиазолилиден)-изопропилиден]-барбитуровой к-ты порознь и в суперсенсибилизирующей комбинации. Н. С.

33880 П. Способ сенсибилизации галоидосеребряных эмульсий несимметричными карбоцианинами (Verfahren zur Sensibilisierung von Halogensilberemulsionen mit Hilfe von unsymmetrischen Carbocyaninen) [Agfa A.-G.]. Пат. ФРГ 888046, 27.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 42, 9673 (нем.)]

Патентуется применение в качестве сенсибилизаторов несимметричных карбоцианинов производных лепидина, в которых хинолиновое кольцо замещено одним или несколькими атомами галоида. Эти в-ва особо пригодны для панхроматич. сенсибилизации эмульсий на бумажной подложке, так как они в применяемых кол-вах (5—40 *мг* на 1 *л*) не окрашивают ни эмульсии, ни бумаги. Пригодны, в частности, в-ва общего строения I, где Y—S или Se, а также другие атомы, необходимые для замыкания гетероциклич. кольца; R^1 и R^2— одинаковые или различные алкильные, арильные или аралкильные группы; R^3—R^8— один или два, одинаковые или различные атомы галоида; X — анион. С. Б.

33881 П. Получение *n*-диметиламинофенола или его соли из *n*-аминофенолсульфата. Цуно, Когути (p-Dimethylaminophenol or it salt from p-aminophenol sulfate. Tsunoo Junzo, Koguchi Masanobu) [Konishi Photographic Industries Co.]. Япон. пат. 285, 27.02.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 21, 12806 (англ.)]

Электролитическое восстановление водн. р-ра *n*-HOC_6H_4 NH_2·0,5 H_2SO_4 в присутствии формалина приводит к образованию смеси *n*-$HOC_6H_4NHCH_3$·0,5H_2SO_4, *n*-$HOC_6H_4N(CH_3)_2$·0,5 H_2SO_4 и небольшого кол-ва (*n*-HOC_6H_4N-$CH_2)_x$(I). При нейтр-ции щелочью I осаждается; фильтрат ацетилируют $(CH_3CO)_2O$; осадок *n*-$HOC_6H_4NCH_3Ac$ удаляют и фильтрат нейтрализуют щелочью. При добавлении $(CH_3CO)_2O$ выпадает осадок *n*-$AcOC_6H_4N(CH_3)_2$ (II). При нагревании II с H_2SO_4 образуется *n*-HOC_6H_4-$N(CH_3)_2$0,5H_2SO_4. С. Б.

33882 П. Фотографические проявляющие растворы (Photographic developer compositions) [Kodak Ltd]. Англ. пат. 720235, 15.12.54 [Brit. J. Photogr., 1955, **102**, № 4954, 204—205 (англ.)]

Патентуется применение смягчителей воды типа этилендиаминтетрауксусной к-ты (I) для стабилизации солей Fe и Ti, используемых в качестве проявителей. Для приготовления проявляющего р-ра соль Fe^{2+} растворяют в воде, добавляют растворимую соль I и доводят pH до требуемого; в случае солей Ti к-ту добавляют до введения I. Состав проявителя: 20%-ный р-р $TiCl_3$ в конц. HCl — 60 *мл*; тринатриевая соль I 90,6 *г*; ацетат Na — 20 *г*; KBr — 4 *г*; вода — до 1 *л*. pH доводят до 4,0 прибавлением HCl. Проявитель можно регенерировать электролитически, применяя в электролизере свинцовый катод и угольный анод, отделенные пористой перегородкой. С. Б.

33883 П. Способ прямого получения позитивов (Verfahren zur direkten Herstellung von Positiven) [Farbenfabriken Bayer]. Австр. пат. 175791, 10.08.53; 176115, 25.09.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 13, 3055—3056 (нем.)]

Неэкспонированное галоидное серебро фотографич. негативного материала растворяется при проявлении экспонированного галоидного серебра и переносится посредством диффузии в находящийся в тесном контакте с негативным слоем несветочувствительный слой-приемник, в котором под влиянием находящихся в слое центров проявления проявляется позитивное изображение. Разделение слоев после диффузионного переноса облегчается тем, что в одном из слоев желатина заменяется частично или полностью другими в-вами — производными целлюлозы, полиамидами, полиэфирами, частично гидролизированными полиацетатами и иными синтетич. или природными смолами. Если эти связующие средства применяют для получения слоя-приемника, то в них вводят в качестве добавок в-ва, которые служат центрами проявления: колл. Ag, Ag_2S, Au, Na_2S, тиомочевину и т. п. Кроме того, могут прибавляться такие в-ва, определяющие тон изображения, как меркаптобензотиазол и проявляющие в-ва, а также р-рители галоидного серебра. Негативный и позитивный слои могут находиться на отдельных подложках или на общей подложке (пат. 175791). Согласно пат. 176115, способ, описанный в пат. 175791, улучшается посредством прибавления к щел. проявляющим р-рам в-в, ускоряющих проявление,— роданидов, в особенности KCNS, и гуанидинов. Наиболее сильно действующими в-вами являются гуаназол (3,5-диимино-1,2,4-триазолидин) и продукты его замещения, а также смеси этих в-в между собою и с другими в-вами, ускоряющими проявление. К. М.

33884 П. Способ получения теплых черных тонов фотографического изображения при проявлении галоидосеребряных эмульсионных слоев. Бирр (Verfahren zur warmschwarzen Entwicklung photographischer Halogensilberemulsionsschichten. Birr Emil-Joachim). Пат. ГДР 7196, 17.04.54

Патентуется способ получения теплых черных тонов изображения при проявлении галоидосеребряных слоев, в частности, фотографич. бумаг, отличающийся тем, что в проявитель или спец. р-р для обработки фотослоя до проявления вводят соли политионовых к-т (I), напр. тритионат или тетратионат Na. Достигаемый эффект устойчив и не зависит от условий сушки фотоотпечатков. По этому способу теплые черные тона изображения получают и при проявлении эмульсий, которые вследствие введения в них известных в-в (II), напр. бензотриазола или бензимидазола, обычно дают изображения синевато-черных тонов. Тот же эффект действия I наблюдается при употреблении проявителей, содержащих II. I вводят в проявитель в кол-ве 0,1—

0,5 *г/л*; в спец. р-р — в бо́льших кол-вах (2 *г/л*); обработка перед проявлением — 3 мин. С. Б.

33885 П. **Противоореольные слои, содержащие амиды жирных кислот. Ричман, Истон** (Couches anti-halo contenant des amides d'acides gras. Richman Seymour, Easton Russell P.) [General Aniline Film Corp.]. Франц. пат. 1054081, 8.02.54 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 5, 972 (франц.)]

Патентуется противоореольный слой, образованный растворимой в щелочах смолой, в которой диспергировано 5—50 вес.% амида или амидов жирных к-т с 8—18 атомами С. Я. К.

33886 П. **Способ получения фотографической записи и светочувствительный материал для этого процесса. Росси** (Verfahren zur Herstellung photographischer Registrierungen und lichtempfindliches Material zur Ausführung des Verfahrens. Rossi Carlo) [Ciba A.-G.]. Пат. ФРГ 896294, 12.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 42, 9672 (нем.)]

Пленку из эфира или гидрата целлюлозы сенсибилизируют р-ром, содержащим комплексную соль Fe (I) и соединение Ag (II), и после экспонирования проявляют нестабильным р-ром соли Ag (III), причем образуется беззернистое фотоизображение. В качестве I применяют органич. и неорганич. комплексные соли Fe^{3+}, напр. Fe^{3+}-аммонийсульфат, и комплексные соли с карбоновыми к-тами, напр. гексаацетогидроксотриферриацетатнитрат, ферриаммонийоксалат, ϰ-дигликолатоферриат, Na-дилактатоферриат и ϰ-дисалицилатоферриат; II — главным образом $AgNO_3$; III — р-р $AgNO_3$, содержащий слабую к-ту (лимонную) и проявляющее в-во (метол). С. Б.

33887 П. **Способ проявления водонепроницаемых диазотипных светокопировальных слоев. Шмидт, Шерер** (Verfahren zur Entwicklung von wasserabstoßenden Diazo-Lichtpausschichten. Schmidt Maximilian Paul, Scherer Theo) [Kalle und Co. A.-G.]. Пат. ФРГ 889548, 10.02.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 22, 4995 (нем.)]

Для проявления диазотипных изображений на эфироцеллюлозных, в частности, ацетилцеллюлозных пленках патентуется применение водн. р-ров алифатич. оснований, напр. моно-, ди- или триэтаноламина. Эти р-ры могут содержать также азокомпоненту. С. Б.

См. также: 32068

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

33888. **Ароматические, пряные и лекарственные растения Океании. Жоли** (Plantes aromatiques, condimentaires et médicinales de l'Océanie. Joly Louis), Inds parfum., 1955, **10**, № 7, 266—267 (франц.)

Обзор растений, используемых в парфюмерной, фармацевтич. и пищевой пром-сти (кофейные, ванильные, цитрусовые, табачные и другие растения). Е. С.

33889. **К методике определения содержания эфирного масла в подвяленных растениях. Вегнер** (Methodisches zur Bestimmung des Gehaltes an ätherischem Öl in welkenden Pflanzen. Wegner E.), Pharmazie, 1954, **9**, № 5, 429—431 (нем.)

Автор считает, что пробы, взятые Эсдорн на анализ, не являлись средними по влажности и составу и поэтому изменения в выходах до 10% не могут быть отнесены за счет образования эфирного масла после срезки растений. По мнению автора, не получившего данных, подтверждающих результаты Эсдорн, образование эфирного масла во время вяления и сушки не доказано. См. РЖХим, 1953, 2424. А. Б.

33890. **Классификация эфирных масел по прямолинейной зависимости между показателем преломления и удельным весом, характеризующей химический состав масла. Народни** (Classification of essential oils by means of the straight line relationship between index of refraction and specific gravity which is a guide to the chemical composition. Narodny Leo H.), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1955, **46**, № 5, 145—146 (англ.)

Для характеристики эфирных масел предложено использовать прямолинейную зависимость между значениями «*n*» и «*d*». Для цитронелловых масел из Доминики предложена ф-ла: $n = 0{,}51\ d + 1{,}019$ или в приближенном виде: $n = {}^1/_2 d + 1$ (для цитронеллаля с $d = 0{,}8785$—$0{,}8955$). Эта зависимость может быть использована для характеристики качества масла во время процесса перегонки. Высказано предположение, что все эфирные масла могут быть классифицированы по прямым «*n* — *d*». Т. Р.

33891. **Химические исследования в промышленности душистых веществ. Столль** (La recherche chimique dans l'industrie des parfums. Stoll M.), Bull. techn. Suisse romande, 1955, **81**, № 19—20 342—347 (франц.)

Краткий обзор развития химии макроциклич. кетонов, ирона и изучения состава серой амбры. Схема получения при помощи ацилоиновой р-ции экзальтона, мускона и цибетона; строение и схема получения ирона; схема синтеза пахучих в-в с запахом серой амбры; компоненты последней. Е. С.

33892. **Органические синтезы в парфюмерии. Шмитт** (Synthèses organiques appliquées à la parfumerie. Schmitt F.), Inds. parfum., 1955, **10**, № 4, 148—150 (франц.)

Описаны свойства и методы получения обепина и тимола. Обепин получают окислением бихроматом калия и серной к-той анетола, выделяемого дистилляцией или фракционированной кристаллизацией из масла бадьяна (содержащего до 75% анетола). Тимол выделяется щел. р-ром из тимьянового или ажгонового эфирного масла. Е. К.

33893. **Проблема увлажняющих средств. Велон** (Das Problem der Feuchthaltemittel. Vélon Pierre), Seifen-Ole-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 5, 115—116 (нем.)

Описано поведение кремов, приготовленных с большим кол-вом (45%) влагоудерживающих средств (ВС) (глицерином, диэтиленгликолем, пропиленгликолем и сорбитом), на воздухе при влажности от 0 до 100%. Приведены кривые потери воды и рецептура крема. Потеря воды в кремах, содержащих ВС, меньше, чем в их отсутствии. Установлено, что глицерин обладает самой большой способностью удерживать воду; такое же влияние оказывают и полиспирты в кол-ве 40%. Крем, приготовленный с сорбитом, имеет белый цвет, гладкий вид, дольше хранится, не сорбирует влагу в насыщ. влажной атмосфере. Кремы с другими ВС меньше теряют воду при влажности 50—80%, но в насыщ. влажной атмосфере поглощают до 50% влаги от собственного веса. Выбор ВС для приготовления крема делается в зависимости от назначения и состава крема. Начало см. РЖХим, 1955, 38751. Б. Р.

33894. **О химии эфиров жирных кислот, применяемых в косметике. Денюэлль** (Quelques aperçus sur la chimie des esters gras utilisés en cosmétique. Denuelle P.), Parfum. mod., 1954, **46**, № 39, 35—46 (франц.)

Обсуждаются структура, анализ (определение поверхностного натяжения и влияния моноглицеридов на устойчивость эмульсий «вода — масло»), распределение углеводородной цепи во время получения неполных эфиров жирных к-т и др. Е. Ш.

33895. Жирные кислоты и их применение в косметике.— (Die Fettsäuren und ihre Verwendung in der Kosmetologie.—), Parfüm und Kosmetik, 1955, **36**, № 9, 447 (нем.)

Установлено, что ненасыщ. жирные к-ты (линолевая, линоленовая, арахидоновая, докозангексеновая) очень хорошо впитываются кожей, излечивают заболевания кожи, вызванные обезжиренной диэтой, и могут служить основой кремов, содержащих витамины, гормоны и другие активные элементы. Описано действие на кожу косметич. препаратов, содержащих масло черепахи, богатое ненасыщ. жирными к-тами (до 55%). А. В.

33896. Вопросы приготовления и испытания губных карандашей. Кунцман (Aufbau und Prüfung von Lippenstiften. Kunzmann Th.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 13, 387—415; № 14, 414—415 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приводятся классификация сырья, характерные свойства каждого вида сырья, а также принцип построения рецептур. Перечень различн. групп красителей, применяем. в произ-ве губных карандашей. Р. М.

33897. Новые исследования действия плацентарных экстрактов на кожу. Готрон (Nouvelles recherches sur l'action des extraits placentaires sur la peau. Gottron E.), Inds. parfum., 1955, **10**, № 3, 107—113 (франц.)

Изучено хим., гистологич. и клинич. действие человеч. плаценты (П) (5 *г* П на 1 *г* носителя) на человеч. организм. Установлено благоприятное действие П на дряблую кожу; кроме того, найдено, что обработка кожи П вызывает как местные, так и общие р-ции. Лечебные свойства П точно не выяснены, но установлено отсутствие вредного действия. Рекомендуется применять П в косметике под медицинским наблюдением. В экстрактах П после хроматографирования и изучения хроматограмм на бумаге с помощью УФ-спектра (приведены кривые) найдены зоны, характерные для кетостероидов (R_f 0,84; максимум находится при 232—250 μ); положительная р-ция с нингидрином полученных при хроматографировании пятен (после их гидролиза при 105°) указывает на присутствие стероидов, возможно связанных с протеинами. Е. С.

33898. Действие на кожу мякоти плодов *Diospyros Kaki* L. и *Rosa Canina* L. Брамбилла (Action cutanée de la pulpe des fruits de *Diospyros Kaki* L. et *Rosa Canina* L. Brambilla Giuliana), Ind. parfum., 1955, **10**, № 8, 296—297 (франц.)

Применение мякоти плодов *Diospyros Kaki* L. и *Rosa Canina* L. в качестве масок для лица дало положительный результат как для сухой, так и для жирной кожи. Состав мякоти плода *Diospyros Kaki* L. (в %): воды 79,8, сухого экстракта 20,2, редуцирующих сахаров 14,3, целлюлозы 1,25, сахарозы 0,5, липидов 0,34, протеинов 0,7, золы 0,5, витамина С 28 (титрование с дихлорфенолиндофенолом), пектинов 1,2 (в расчете на кальцийпектат), таннина 0,2, каротиноидов 3850 м. е.; обладает бо́льшими антибиотич. свойствами, нежели соки обычных фруктов, под влиянием воздуха и тепла темнеет. Состав мякоти плодов *Rosa Canina* L. (в %): воды 61, сухого экстракта 39, редуцирующих сахаров 18,5, сахарозы 0,8, лимонной к-ты 1,7, целлюлозы 3,3, липидов 2,3, протеинов 2,1, золы 2,4, витамина С 2200 *мг* (титрование с дихлорфенолиндофенолом), пектинов 1,5 (в пересчете на кальцийпектат), таннина 0,8, каротиноидов 2250 м. е., витамина К 3,100 м. е., обладает антибиотич. свойствами, хорошо сохраняется на холоду. Е. С.

33899. Кислые специальные препараты для ухода за телом. Арнольд (Saure Spezialpräparate für die intime Körperflege. Arnold Philip), Praktische Chemie, 1955, **6**, № 2, 35—36 (нем.)

Описаны действие и область применения препаратов для ухода за кожей (торговое название «Tabuderm-Waschung» und «Tabuderm Hautpuder»). Оба препарата обладают слабокислыми свойствами, совершенно не раздражают кожу, не разбухают при ферментации (в противоположность пудрам на крахмальной основе). Препараты применяются для лечения дерматитов, микоза, в качестве кислых защитных покрытий для работников хим. пром-сти, в хирургии, косметике и др. Е. Ш.

33900 П. Поверхностноактивные производные фосфорной кислоты в приготовлении наружных лекарств и косметики (Surface active derivatives of phosphorus acids in the preparation of external remedies and cosmetics) [Metallges. A.-G.]. Англ. пат. 709625, 2.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 2, 411 (нем.)]

Носитель для лекарственного начала состоит из моно- или диэфира ортофосфорной к-ты или из смеси этих эфиров, углеводородный остаток которых содержит ⩾8 атомов С и связан с атомом Р цепью общей ф-лы—O—$(RO)_n$, где R — двухатомный алифатич. остаток, *n*—целое число >2. Напр., перерабатывают диэфир ортофосфорной к-ты с продуктами конденсации окиси этилена с жирным спиртом, гидрированными маслами, алкилфенолами (дибутилфенол) на мази, пасты, эмульсии, пудры, к которым можно добавить лекарственные, дезинфицирующие, защищающие от света в-ва, витамины, гормоны, антибиотики и т. д. Н. Ф.

33901 П. Составы для окраски волос (Hair dyeing compositions) [Lever Bros and Unilever Ltd]. Англ. пат. 712451, 21.07.54 [Soap, Perfum. and Cosmetics, 1954, **27**, № 10, 1058 (англ.)]

При использовании подходящих окисляющихся красителей (напр., аминофенолов, ароматич. диаминов, в частности, *n*-толуилендиамина, не оказывающего вредного влияния на кожу) для окраски жестких волос, обладающих пониженной абсорбционной способностью, требуется предварительная обработка волос щел. H_2O_2. Патентуются водн. составы для окраски волос, содержащие (наряду с окисляющимися красителями) водорастворимые алифатич. полиоксисоединения и оксиалкиламины (имеющие <7 атомов С) или их соли. Применение указанных составов не требует предварительной обработки жестких волос щел. H_2O_2. М. К.

33902 П. Средство, предохраняющее от действия света или солнечных лучей. Фонкеннель, Кимминг (Lichtschutzmittel. Vonkennel Josef, Kimming Josef) [VEB Schering Adlershof]. Пат. ГДР 6777, 20.02.54

Патентуется средство, предохраняющее от действия света или солнечных лучей, имеющее ф-лу $R'R''NC_6H_4X$, где X — карбоксил или группа, переходящая в него (напр., амид или эфир карбоновой к-ты), R′ и R″ — атом Н, алкил, ацил. Группа N(R′)(R″) по отношению к X может быть в *о*-, *м*- или *n*-положении. Для адсорбции в более широком диапазоне применяется комбинация *о*- и *м*, *о*- и *n*- *м*- и *n*-соединений (сукциниламинобензойная, ацетиламинобензойная, карбаминобензойная к-ты). Целесообразно употреблять эти к-ты в форме их щел. солей, солей с алканоламином (особенно с триэтаноламином) как в водн. р-ре, так и в форме мази. Напр., 15 *г* *о*-ацетиламинобензойной к-ты, 15 *г*, *n*-ацетилбензойной к-ты, 40 *г* триэтаноламина растворяют в 30 *мл* воды, добавляя 8 *г* молочной к-ты для повышения вязкости и нейтр-ции избыточного триэтаноламина до pH 7,3. Н. Ф.

33903 П. Новые вещества, предохраняющие от прямых солнечных лучей и препараты их содержащие. Барбье (Nouveaux produits destines a filtrer les rayons brilants du soleil, et compositions préparées à partir de ces produits. Barbier André) [L.

Givaudan et Cie S. A.]. Франц. пат. 1054378, 10.02.54; 1056928, 3.03.54 [Ind. parfum, 1954, **9**, № 7, 253 (франц.)]

Патентуются новые продукты, фильтрующие горячие солнечные лучи, содержащие в-во с общей ф-лой $R'NHC_6H_4COOR^2$, где R'— группа, содержащая радикал CO-арил, CO-алкил, $CONH_2$, $C_6H_5COOC_6H_4$-NHCO или $SO_2C_6H_4CH_3$, а R^2— H, щел. металл, неорганич. или органич. основание или алкильный ароматич. гидроароматич. или гетероциклич. радикал. Эти соединения образуются при замене в метиловом эфире антраниловой к-ты метильной группы на R^2 методом переэтерификации и ацилированием группы NH_2 хлорангидридами или ангидридами к-т. В состав препарата может входить циклогексиловый эфир бензоилантраниловой к-ты или карбонилдиантраниловой к-ты. Е. С.

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

33904. **Модифицированный натуральный каучук. Часть II. Керфи** (Modified natural rubber. Part II. Curphey E. G.), Rubber and Plast. Age, 1954, **35**, № 9, 427 (англ.)

Обзор работ в области модификации свойств НК сополимеризацией с трихлорсиланом или хим. обработкой: действие ариламинов, хлористого карбонила, монохлортиоуксусной к-ты и триоксана. Библ. 5 назв. Часть I см. РЖХим, 1955, 35949. В. К.

33905. **Технические свойства бутадиен-нитрильных каучуков. Новиков А. С., Макеева А. Р.,** Хим. пром-сть, 1953, № 9, 25—30

Обзор основных технологич. свойств 3 типов советских бутадиенакрилнитрильных каучуков и их смесей с полисульфидными каучуками, полимеризационными смолами типа поливинилхлорида и конденсационными термореактивными смолами типа новолачных и резоловых. М. Л.

33906. **Об адсорбционных свойствах белой сажи. Блох Г. А., Неймарк И. Е., Балабкин П. И., Пржебыльский М. И.,** Хим. пром-сть, 1953, № 7, 17—19

При применении белой сажи для одной и той же рецептуры резин и одинаковых режимов их изготовления наблюдаются иногда подвулканизация, а иногда замедление вулканизации изделий. Различие в поведении зависит от особенностей структуры частиц белой сажи: ее гидрофильных и адсорбционных свойств. Различные образцы белой сажи по-разному адсорбируют ускоритель. (Мелкопористые сажи адсобируют меньше.) Технологич. поведение отдельных образцов белой сажи можно характеризовать их способностью поглощать влагу. Для выравнивания различий в технологич. поведении белых саж предлагается перестроить режим крашения таким образом, чтобы частицы белой сажи в первую очередь соприкасались с диспергаторами, мягчителями и каучуком и в последнюю очередь с ускорителем. В заводских условиях были достигнуты положительные результаты при раздельном введении в одну часть каучука сажи и мягчителей, а в другую —остальных ингредиентов, и последующем их перемешивании. А. Л.

33907. **Вулканизованные масла I. Исследование строения. Руис-Крус, Фьестас-Рос-де-Урсинос** (Aceites vulcanizados. I.— Estudio y estructura. Ruiz Cruz Joaquin, Fiestas Ros de Ursinos J. A.), Grasas y Aceites, 1954, **5**, № 3, 128—133 (исп.)

Обзор литературы по строению фактисов. Библ. 15 назв. К. Г.

33908. **Механизм действия ускорителей вулканизации. Кребс** (Wirkungsweise der Vulkanisationsbeschleuniger. Krebs Heinz), Gummi und Asbest, 1955, **8**, № 2, 68, 70, 72, 74, 76 (нем.)

Активирование процесса вулканизации с помощью ускорителей вулканизации осуществляется двумя путями: активированием 8-членного кольца S или углеводорода каучука. При высоких т-рах может происходить термич. разрыв кольца S_8, который облегчается в случае образования промежуточных полисульфидных ионов, а также в присутствии основных аминов вследствие образования аминополисульфидов. В случае серусодержащих ускорителей вулканизации в присутствии органич. оснований р-ция S с Zn- или Pb- солями ускорителей приводит к образованию промежуточных продуктов типа меркаптополисульфидов, содержащих реакционноспособную S, которая может реагировать с полимерными цепями. З. Т.

33909. **Защита резин от озонного растрескивания. Зуев Ю. С.,** Хим. пром-сть, 1953, № 9, 21—25 См. РЖХим, 1955, 35967.

33910. **Изоляционные резиновые смеси и защитные покрытия на основе натурального и синтетического каучука. Ярмаи** (Természetes és mesterséges kaucsuk alapon készült szigetelö gumikeverék és védő fedőlemezek. Jármay Zoltán), Elektrotechnika, 1955, **48**, № 3, 103 (венг.)

Краткая аннотация доклада. Г. Ю.

33911. **Испытание резины на морозостойкость по потере эластичности. Бартенев Г. М., Ратнер С. Б., Новикова Н. М., Коненков К. С.,** Хим. пром-сть, 1954, № 4, 32—34

Разработан метод испытания резины на морозостойкость по потере эластичности и сконструирован прибор, позволяющий определять коэфф. морозостойкости (K) при статич. и динамич. нагрузках и различных т-рах. K названо отношение E_T / E_{20}, где E_T — деформация при данной т-ре, и E_{20} — деформация при т-ре $\sim 20°$ и той же нагрузке. За показатель морозостойкости принята т-ра T_K, при которой жесткость резины увеличивается в $1/K$ раз. T_K не зависит от размеров образца, величины и типа деформации. На нее сильно влияет длительность действия (t) деформирующей силы. $1/T_K = A_K - B \lg t$, где A_K — константа резины при данном K, B — ее константа, не зависящая от K. Эта эмпирич. ф-ла справедлива для ненаполненных и наполненных резин из различных каучуков. Описываются конструкция испытательного прибора — осциллографич. релаксометра и методика работы. Е. В.

33912. **Определение сопротивления разрастанию порезов по Грэвсу. Проект германского стандарта DIN 53515.**— (Bestimmung des Weiterreißwiderstandes nach Graves. DIN 53515. Entwurf April, 1955.—), Kautschuk und Gummi, 1955, **8**, № 4, 74 (нем.) См. РЖХим, 1956, 5145.

33913. **Испытание вулканизатов на истирание (окончание). Кайнрадль** (Die Abriebprüfung von Vulkanisaten (Schluss). Kainradl P.), Gummi und Asbest, 1954, **7**, № 1, 20—26 (нем.) Начало см. РЖХим, 1955, 38788.

33914. **Количественный анализ вспомогательных материалов, применяемых в резиновых смесях. Сообщение 3. Шелее, Ильшнер-Генш** (Über die quantitative Bestimmung von Kautschuk-Hilfsstoffen. 3. Mitteilung. Scheele Walter, Ilschner-Gensch Christa), Kautschuk und Gummi, 1955, **8**, № 3, WT55—WT59 (нем.)

Свободную S, экстрагируемую этиловым спиртом из вулканизатов, можно определить аргентометрич. титрованием KCNS, образующегося при р-ции с KCN (ацетоновые р-ры не дают воспроизводимых результатов). Тиурамдисульфиды в присутствии S определяют в спирт. р-ре кондуктометрич. титрованием $CuSO_4$ в присутствии гидрохинона. Меркаптобензотиазол (I) в присутствии S можно титровать кондуктометрически спирт. р-ром иода или натронной щелочью лишь после того, как кратким кипячением понижена степень дисперсности колл. S в водно-спиртовом р-ре. В присутствии I S можно определить лишь непрямым путем, так как при кондуктометрич. титровании S в виде KCNS выпадает также серебряная соль I, и таким образом получают лишь сумму S + I. Сообщение 2 см. РЖХим, 1956, 17464. М. Л.

33915 П. Водная эмульсионная полимеризация с применением водорастворимых солей N-додецил-β-аланинов. Миллер (Aqueous emulsion polymerization utilizing water-soluble salts of N-dodecyl-beta-alanines. Miller James R.) [The B. F. Goodrich Co.]. Пат. США 2684954, 27.07.54

Для получения устойчивых синтетич. латексов с pH 1,5—11,5, обладающих сродством к волокнистым материалам (напр., тканям и бумаге), 50—85 вес. ч. дивинила в 50—15 вес. ч. нитрила акриловой к-ты полимеризуют в эмульсии при 5—40° в присутствии N-додецил-β-аланина в качестве эмульгатора и соответствующего кол-ва соляной к-ты или гидроокиси щел. металла для его нейтр-ции и образования соли. А. Л.

33916 П. Окиси третичных аминов в пенистом каучуке. Хей, Ричардсон (Tertiary amine oxides in foam rubber. Hay R. J., Richardson S. M.), [Firestone Tire & Rubber Co.]. Англ. пат. 725296, 2.03.55 [Rubber J., 1955, 128, № 20, 635 (англ.)]

Введение в латексную смесь наряду с обычными вулканизующими и желатинирующими агентами относительно небольшого кол-ва окиси третичного амина и последующее вспенивание дает пену, не спадающую при желатинировании, и губчатую резину с улучшенными свойствами и структурой, в том числе с меньшей усадкой. При этом также не ухудшается устойчивость латекса к действию ZnO. М. Л.

33917 П. Способ изготовления упругой ячеистой резины. Картер (Method of producing a resilient cellular rubber. Carter Mitchell). Пат. США 2706183, 12.04.55

Вспенивают смесь, состоящую из латекса, с конц-ией каучука ⩾50% и 0,1—1,5 вес.% (от веса каучука) олеиновой к-ты или олеата аммония. В пену вводят вулканизующие агенты и ⩾26% (от веса каучука) инертного наполнителя. Затем пену вулканизуют. М. М.

33918 П. Диспергирующиеся в водной среде смеси из каучукоподобных полимеров, клейких смол и метилцеллюлозы. Гровс, Линан (Compositions dispersible in aqueous media comprising rubbery polymers, tackifying resins, and methyl cellulose. Groves James H., Lenane Daniel J.) [American Can Co.]. Пат. США 2692245, 19.10.54

Смесь устойчивая к действию влаги, тепла и жиров состоит из 25—40 вес.% каучукоподобного полимера (НК, полимер бутилена, изобутилена, хлоропрена, сополимеры бутадиена со стиролом, акрилнитрилом или с тем и другим), 25—40 вес.% клейкой смолы (резинат Zn, полимер β-пинена или кумарона с инденом или жидкий конвертирующийся при нагревании с катализатором полимер фенолальдегида, фенола и масла из скорлупы орехов, кашу (I) или альдегида и I) и 3—8 вес.% метилцеллюлозы, по существу единственного в смеси водорастворимого диспергирующего агента, и соответствующего кол-ва наполнителя. М. Л.

33919 П. Изготовление и применение сложных эфиров сульфокислот. Хельбергер, Фукс, Кирштaлер (Manufacture and use of sulphonic acid esters. Helberger J. H., Fuchs H., Kirstahler A.) [Henkel und Cie Ges.]. Англ. пат. 688536, 11.03.53

Хлорированный каучук можно пластифицировать эфиром сульфокислоты (не содержащим свободных сульфогрупп), получаемым взаимодействием фенола с алкил- или циклоалкилбензосульфохлоридом, по крайней мере с одной алкильной или циклоалкильной группой, содержащей не менее чем 10 атомов С. М. Л.

33920 П. Способ приготовления продуктов реакции высокомолекулярных веществ с большим количеством двойных связей с неорганическими кислотами или их ангидридами. Ни, Румшейдт (Verfahren zur Herstellung von Reaktionsprodukten hochmolekularer mehrfacn ungesättigten Stoffe mit anorganischen Säuren oder Säureanhydriden. Nie Willem Leendert Johannes de, Rumscheidt Gottfried Ernst) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 898959, 7.12.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 38, 8683 (нем.)]

Ненасыщенные высокомолекулярные в-ва обрабатывают неорганич. к-тами или их ангидридами, причем кислотообразующий элемент находится не в высшей степени окисления, в присутствии небольших кол-в органич. или неорганич. гидроперекисей; напр., пластицированный НК обрабатывают SO_2 в присутствии гидроперекиси тетрагидронафталина. М. Л.

33921 П. Способ изготовления продуктов реакции полибутадиена и двуокиси серы в виде нитей или лент. Гоппел, Спейкер (Verfahren zur Herstellung von faden- oder Bandähnlichen Reaktionsprodukten aus Polybutadien und Schwefeldioxyd. Goppel Johan Michael, Spijker Johan Walther) [N. V. Bataafsche Petroleum Maatschapij]. Пат. ФРГ 879304, 11.06.53 [Gummi und Asbest, 1954, 7, № 4, 189 (нем.)]

В ванну, содержащую SO_2 в водноспиртовой смеси, выдавливают бензольный р-р полибутадиена эмульсионной полимеризации, с мол. в. 10000—80000, содержащего в качестве активатора перекись. А. Я.

33922 П. Способ приготовления синтетических каучукоподобных продуктов. Денштедт, Беккер (Verfahren zur Herstellung von synthetischen Kautschukartigen Produkten. Dennstedt Ingofroh: Becker Wilhelm) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 904110, 15.02.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 30, 6846 (нем.)]

Бутадиен с виниловым соединением сополимеризуют в эмульсии при 0° или ниже в присутствии отдающих O_2 соединений и жидких многоатомных спиртов, напр., гликолей или глицерина. М. Л.

33923 П. Способ получения синтетических каучуков полимеризацией диолефинов. Гино, Бюре (Verfahren zur Herstellung von synthetischen Kautschuken durch Polymerisation von Diolefinen. Guinot Henri Martin, Buret Ramond) [Soc. An. Les Usines le Melle]. Пат. ФРГ 906755, 18.03.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 37, 8459 (нем.)]

Диолефины полимеризуют или сополимеризуют в эмульсии с прибавлением насыщ. соединений, содержащих активированную метиленовую группу R — CH_2— —R′, где R и R′—CN, $CO_2C_2H_5$, $COCH_3$, C_6H_5 или Cl, напр., метиленхлорид, диэтиловый эфир малоновой к-ты, бензилцианид, этилцианацетат, этиловый эфир ацетоуксусной к-ты или ацетилацетон. М. Л.

33924 П. Эмульсионная полимеризация. Юрейнек, Таккер, Сент-Джон (Emulsion poly-

merization. Uraneck C. A., Tucker C. M., St. John W. M.) [Phillips Petroleum Co.]. Англ. пат. 711836, 14.07.54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 10, 499 (англ.)]

Эмульсионную полимеризацию ведут при низкой т-ре в присутствии окислителя и пирофосфата многовалентного металла переменной валентности (активатор). Р-р активатора готовится растворением в H_2O пирофосфата одновалентного катиона, соли многовалентного металла в виде катиона низшей валентности (по крайней мере, частично) и другой соли одновалентного катиона и неорганич. аниона, служащей восстановителем; последняя может быть добавлена после нагревания р-ра активатора до 40—100° в течение 50—90 мин. в отсутствии O_2. Р-р вводится в полимеризуемую эмульсию одновременно с окислителем. На 100 ч. мономера берут 0,01—3 ммоля пирофосфата многовалентного металла и окислителя и 0,02—1 ч. другой соли. Пример: бутадиен 71 ч., стирол 29 ч., H_2O 180 ч., метанол 40 ч., лаурат К 5 ч., меркаптановая смесь 0,1—0,2 ч., гидроперекись кумола 0,264 ч. (1,75 ммоля), Na-соль конденсированной алкиларилсульфокислоты 0,02 ч., р-р активатора $FeSO_4\ 7H_2O$ 0,31 ч., пирофосфат Na 0,336 ч., гипофосфит Na 0,084 ч. Т-ра полимеризации —10°. А. Л.

33925 П. Способ полимеризации и получающийся продукт. Юрейнек, Сент-Джон, Фрайлинг, Тройан (Method of polymerization and product thereof. Uraneck C. A., John W. M., Fryling C. F., Troyan J. E.) [Phillips Petroleum Co.]. Англ. пат. 711837, 14.07.54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 10, 449 (англ.)]

В отличие от англ. пат. 711836 (пред. реф.), в качестве второй соли активирующей группы используют соль одновалентного катиона и аниона, инертную по отношению к ионам применяемого многовалентного металла в кол-ве 0,1—5 ч. на 100 ч. мономера. Пример: бутадиен 70 ч., стирол 30 ч., вода (включая содержащуюся в р-ре активатора) 180 ч., метанол 40 ч., лаурат К (95%, нейтрализованный) 5 ч., меркаптановая смесь 0,12 ч., гидроперекись кумола (100%) 0,17 ч., 25 *мл* р-ра активатора, состоящего из $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,31 ч., $Na_4 \cdot P_2O_7 \cdot 10H_2O$ 0,56 ч., NaF 0,14 ч. Полимеризация 17,4 часа при —10°. А. Л.

33926 П. Раствор пирофосфата многовалентного металла. (Pyrophosphate solution of a multivalent metal) [Phillips Petroleum Co.]. Англ. пат. 711892, 14.07.54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 10, 449 (англ.)]

Описывается способ приготовления р-ра пирофосфата многовалентного металла переменной валентности для применения его в качестве активатора при низкотемпературной полимеризации.

См. пред реф. А. Л.

33927 П. Низкотемпературная эмульсионная полимеризация в полиаминных системах, содержащих комплексные соединения тяжелых металлов в качестве активаторов. Юрейнек, Сонненфелд (Low temperature emulsion polymerization in polyamine systems containing heavy metal complex activators. Uraneck Carl A., Sonnenfeld Richard J.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2697700, 21.12.54

Эмульсионную полимеризацию большого кол-ва бутадиена-1,3 с малым кол-вом стирола осуществляют в незамерзающей системе, содержащей полиамины и органич. перекиси при т-ре от —15 до—40° в присутствии 0,0036—0,73 ммоля (на 100 ч. мономера) водорастворимой соли Fe, Co, V, Mn или Cu и небольшого кол-ва комплексообразующего агента: 2,2′-дипиридила, этилендиаминтетрауксусной к-ты или ее щел. или аммонийных солей. Молярное отношение соль : комплексообразующий агент составляет 1:1—1 : 5. В. Ш.

33928 П. Триметиленполиамины как активаторы реакций эмульсионной полимеризации. Юрейнек, Ландес (Trimethylene polyamines as activators for emulsion polymerization reactions. Uraneck Carl A., Landes Spencher H.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2694053, 9.11.54

При эмульсионной полимеризации мономеров, имеющих сопряженные диеновые связи и ≤6 атомов С в молекуле, в качестве восстановителя применяют в-во с ф-лой: R′NH—[CH(R″) — X — CH(R″) — NH]$_n$ —CH(R″)—X—CH(R″) — NHR′, где: R′— H; CH_3; C_2H_5; CH_2OH; C_2H_4OH или COOH; R″—H или CH_3; X — C = O или CH(R‴); R‴—H; CH_3; OR; SR; NR_2; CN, SCN; COOR или CHO_n R — H; CH_3; C_2H_5; $(CH_2)_2$-CH_3 или $CH(CH_3)_2$; *n* — целое число 0—8. Восстановитель применяют с в-вом, действующим в его присутствии в условиях полимеризации как окислитель. В. Ш.

33929 П. Способ повышения скорости полимеризации эмульсионных систем с солевым антифризом. Хог (Method for increasing polymerization rate in salt-antifreeze emulsion polymerization systems. Hoag Edward H.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2706192, 12.04.55

При полимеризации бутадиена или бутадиена со стиролом в водн. эмульсии при т-ре ниже 5° в реактор, поддерживаемый при т-ре ниже 5°, загружают водн. р-р NaCl, водн. р-р эмульгатора — каприлата Na, далее активатор — пирофосфат железа, окислитель — гидроперекись третичного бутилизопропила или диизопропилбензола, а также третичный меркаптан с 6 атомами С. М. Л.

33930 П. Получение синтетических каучуковых латексов (Preparation of synthetic rubber latices) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 705892, 17.03.54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 6, 246 (англ.)]

Для обрыва процесса полимеризации (напр., дивинила со стиролом или нитрилом акриловой к-ты) применяют продукты взаимодействия алкиленполиаминов с S. А. Л.

33931 П. Вулканизация синтетического каучука типа хлоропрена. Дохи (Vulcanization of chlroprene-type synthetic rubber. Dohi Iwao) [Showa Electric Cable and Switch Co.]. Япон. пат. 21.10.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 19, 11832 (англ.)]

В качестве замедлителя вулканизации применяют >10% 1- или 2-$C_{10}H_7NHC_6H_5$. Процесс в особенности пригоден для вулканизации кабелей высокого напряжения рентгеновских аппаратов. М. Л.

33932 П. Синтетический сополимер метилпентадиена с циклопентадиеном. Вильсон, Андерсон (Synthetic copolymer of methylpentadiene and cyclopentadiene. Wilson Howard L., Anderson Lawrence W.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2689835, 21.09.54

Улучшенного качества СК получают сополимеризацией смеси 75—95 вес.% метилпентадиена и 25—5 вес.% циклопентадиена при —90 —165°. К смеси прибавляют растворенный катализатор Фриделя — Крафтса. М. Л.

33933 П. Способ приготовления каучукоподобных эластических продуктов. Петерсен, Мюллер, Байер (Verfahren zur Herstellung kautschukelastischer Produkte. Petersen Siegfried, Müller Erwin, Bayer Otto) [Farbenfabriken Bayer]. Пат. ФРГ 883347, 16.07.53 [Chem. Zbl., 1953, **124**, № 47, 8227 (нем.)]

Полиэфиры гликолей с алифатич. дикарбоновыми к-тами с 7 атомами С в каждом компоненте преимущественно линейной структуры подвергают действию диизоцианатов или аналогично реагирующих диизо- или гетероциклич. соединений с ≥двумя *о*-конденсированными кольцевыми системами. Пример: полиэфир

гликоля с адипиновой к-той конденсируют с нафтилен-1,4-диизоцианатом или соответствующим 1,5-, 2-,6-или 2,7-соединением, или с флуорен-2,7-, хризен-2-,8-или пирен-2,8-диизоцианатом или с дифениленсульфо-либо дифенилметансульфодиизоцианатом. Приведены физ. свойства получаемых продуктов. М. Л.

33934 П. Пластическая композиция из поливинилацеталя и хлорсульфированного полиэтилена с высоким сопротивлением удару. Фиск (High impact strength plastic composition containing polyvinyl acetal resin and chlorosulfonated polyethylene elastomer. Fisk Charles F.) [United states Rubber Co.]. Пат. США 2693459, 2.11.54

Резиновая смесь состоит из 4—15% хлорсульфонового полиэтиленового каучука и 96—85% поливинилацеталевой смолы, полученной из поливинилацетата путем замещения не менее 75% ацетогрупп на альдегидные группы. А. Ф.

33935 П. Усовершенствование процесса пластикации невулканизованного каучука и ему подобных эластомеров. Хук (Nouveaux perfectionnements aux procédés de plastification de caoutchouc non vulcanisé et des élastomères analogues au caoutchouc. Hock Edwin O.) [American Cyanamid Co.]. Франц. пат. 1050252, 6.01.54 [Rev. gén. coautchouc., 1954, **31**, № 8, 673 (франц.)]

Окисляющими пептизаторами для НК и СК являются *o*, *o'*-ди-(карбоксиамино)-дифенилдисульфиды, содержащие тенильный, фурильный или никотинильный радикал. Дозировка для НК: 0,125 — 0,5 вес.%, для СК 0,5—5%. М. Л.

33936 П. Мягчители для СК. Имхаузен, Имхаузен (Weichmacher für synthetischen Kautschuk. Imhausen Arthur, Imhausen Karl-Heinz) [Imhausen und Co. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 906994, 18.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 36, 8236 (нем.)]

Мягчитель состоит из хлорированного алифатич. высокомолекулярного углеводорода с т. пл. $>85°$, в частности, из углеводородов, получающихся при гидрировании CO. М. Л.

33937 П. Ингредиенты резиновых смесей. Шефер, Хаусон (Compounding ingredients for rubber. Schaefer G., Howson A. V.) [United Kingdom Chemical Ltd]. Англ. пат. 711470, 7.07.54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 10, 464 (англ.)]

Пластификаторы для каучука получают конденсацией поликарбоновых к-т со смесью эфира ненасыщ. или насыщ. алифатич. монокарбоновой оксикислоты с $\geqslant 10$ атомами С в кислотном компоненте, и фенольного соединения, содержащего гидроксил. Подходящими к-тами являются янтарная, фумаровая, малеиновая, адипиновая и себациновая к-ты, их ангидриды или хлорангидриды, а также фталевая или нафталевая к-ты, их ангидриды и производные. Лучшими эфирами являются касторовое и гидрированное масло. 5 ч. этих пластификаторов улучшают старение вулканизатов. М. Л.

33938 П. Пластичные композиции. Поллак (Plastic compositions. Pollack M. A.). Англ. пат. 710086, 9.06.54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 9, 415 (англ.)]

В качестве пластификаторов для НК, поливинилхлорида, неопрена, GR-S, нитрильных каучуков, поливинилацеталей и т. п. применяют сложные эфиры одноатомного фенола с ненасыщ. жирными монокарбоновыми к-тами, содержащими $\geqslant 16$ атомов С. Фенилолеат, фенилабиетат, фениловый эфир таллового масла и подобные крезиловые и нафтиловые эфиры настолько эффективны для некоторых пластичных материалов (напр., поливинилхлорида), что делают ненужным применение других стабилизаторов, масел или в-в, облегчающих обработку. В. Ш.

33939 П. Смеси для обработки каучука. Шулц (Rubber processing compositions. Schulze Walter A.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2706184, 12.04.55

Для улучшения обрабатываемости резиновой смеси и повышения качества конечного продукта в нее вводят $\geqslant 5$ вес. ч. (на каучук) смеси 1 вес. ч. жидкого полимера диолефина (содержащего $\leqslant 6$ атомов С) с сопряженными двойными связями с 0,3—1 вес. ч. канифольной к-ты. М. Л.

33940 П. Пластикация сырого каучука. Кимидзима (Plasticization of raw rubber. Kimijima Takuzo). Япон. пат. 4240, 28.08.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 15, 9096 (англ.)]

20 *кг* каучука обрабатывается на вальцах 20 мин. при 70—80° вместе со 100 *г* $(CH_3)_2C_6H_3SH$ или $C_6H_{11}\cdot$ $\cdot NH_2$ до получения пластичности 6° по Вильямсу. В. К.

33941 П. Органические соединения, содержащие кремний (Organic compounds containing silicon) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 710051, 2.06.54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 9, 418 (англ.)]

Продукты р-ции винилтрихлорсилана и алифатич. двухатомных спиртов улучшают усиливающие свойства кремнезема и силикатных наполнителей в каучуке, в особенности в GR-S. Р-ция протекает при нагревании и молярное отношение OH-групп спирта и атомов Cl должно быть $>1:1$. В. Е.

33942 П. Смеси смол и эластомеров (Blends of resins and elastomers) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 710055, 2.06.54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 9, 405 (англ.)]

Применяют твердую жесткую термопластичную смесь полистирола и 20—50 вес% (в зависимости от характеристич. вязкости полистирола) эластичного сополимера бутадиена и сложного алкильного эфира жирной карбоновой к-ты с одной двойной связью (напр., метилметакрилата). Смешение может осуществляться любым подходящим методом. В. К.

33943 П. Термопластичная композиция стиролакрилнитрильной смолы с нитрильным каучуком и каучуком акрилатного типа. Дейли (Thermoplastic composition of styrene-acrylonitrile resin with nitrile rubber and acrylate-type rubber. Daly Lawrence E.) [United Stated Rubber Co.]. Пат. США 2698313, 28.12.54

Твердая, жесткая композиция представляет собой однородную смесь 50—90 вес.% стиролакрилнитрильного смолоподобного сополимера и соответственно 50—10 вес.% эластомера, характеризуется исключительным сопротивлением действию окисления. Смола содержит стирола 50—90 вес.%. Эластомер состоит из 85—35 вес.% бутадиенакрилнитрильного каучукового полимера (18—48 вес.% акрилнитрила) и соответственно из 15—65 вес.% насыщ. каучукоподобного сополимера низших алкилакрилатов с мономерами с одной двойной связью (4—20 вес.% мономеров), напр. акрилнитрилом, 3-хлорпропилакрилатом или 2-хлорэтилвиниловым эфиром. В. Ш.

33944 П. Тио-*бис*-(бензосульфонилгидразид). Клейтон (Thio-*bis* (benzene sulphonyl hydrazide). Clayton T. A.) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 713385, 11.08.54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 11, 513 (англ.)]

Новое соединение применяют в качестве порообразователя для каучука и органич. пластмасс. Получается при р-ции *n*-*n'*- тио-*бис*-(бензосульфонилхлорида), который легко получается из дифенилсульфида, с гидразином. Устойчиво при обычных условиях хранения, не изменяет цвета и не придает запаха как до, так и после порообразования. При нагревании разлагается с выделением газообразного N_2. В. Ш.

33945 П. Порообразователь для получения губчатой резины. Бёгеман, Шрётер, Штёклин (Treibmittel zur Herstellung von Schwammgummi. Bögemann Max, Schröter Rudolf, Stöcklin Paul) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 899414, 10.12.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 38, 8683 (нем.)]

Порообразователь состоит из алифатич. азосоединения с ф-лой X—C(R) (R′) — N = N — C — (R″)·(R‴) — X, где R, R′, R″ и R‴ — алкил, X — CN, COOR или CONH$_2$. А. Я.

33946 П. Способ обработки и улучшения свойств сополимеров. Швейцер (Verfahren zur Verarbeitung und Verbesserung von Mischpolymerisaten. Schweitzer Otto) [Metallgesellschaft, A.-G.]. Пат. ФРГ 883638, 20.07.53 [Gummi und Asbest, 1954, 7, № 5, 246 (нем.)]

К полимеру бутадиена или к его смеси прибавляют >5% (от веса полимера) смеси большей частью ненасыщ., растворимых в серной к-те углеводородов, получаемых при рафинировании минер. масел селективными р-рителями, как-то фурфуролом, нитробензолом, фенолом или SO$_2$. При этом улучшается сопротивление разрыву и старению вулканизатов, выцветание S уменьшается. М. Л.

33947 П. Способ приготовления высококачественных резиновых материалов (Verfahren zur Herstellung hochwertiger Kautschukmassen) [Chemische Werke Albert]. Австр. пат. 178199, 10.04.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 33, 7528 (нем.)

Каучук до и после вулканизации обрабатывают активными соединениями металлов типа алкоголятов 2-валентных металлов или большей валентности, их алкоксониевыми солями или смесью таких солей. Алкоголяты металлов можно стабилизовать такими добавками, как эфир β-кетокарбоновой к-ты, напр., эфиром ацетоуксусной к-ты, β-дикетон, напр. ацетилацетоном, или эфир малоновой к-ты. Указаны алкоголяты Zn, Al, Ti, Pb, Co, Mn, действующие отчасти как ускорители вулканизации, противостарители и наполнители. Они могут также частично действовать как катализаторы окисления при обработке каучука O$_2$. М. Л.

33948 П. Получение 2-бензотиазолилсульфенморфолида (Preparation of 2-benzothiazolyl sulphenemorpholide) [American Cyanamid Co.]. Англ. пат. 713496, 11.08.54 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 11, 511 (англ.)]

Ускоритель вулканизации получается при смешении N-хлорморфолина с 2-меркаптобензотиазолом в инертном р-рителе в присутствии морфолина или другого амина для связывания HCl. В. К.

33949 П. Тетраметилтиураммоносульфид. Надлер (Tetramethyl-thiurammonosulfide. Nadler Martin L.), [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2686807, 17.08.54

Частички тетраметилтиураммоносульфида, проходящие через сито в 100 меш, покрывают 0,5—3% казеина или казеината NH$_4$, Na или K и 1—5% триарилфосфата, жидкого при 60°, в котором арильные радикалы представляют собой члены бензольного ряда. В. К.

33950 П. Способ вулканизации каучука (Verfahren zum Vulkanisieren von Kautschuk) [Allgemeine Elektricitäts-G.]. Пат. ФРГ 904464, 18.02.54 [Chem. Zbl. 1954, 125, № 30, 6846 нем.)]

В качестве активаторов служат неорганич. смешанные окиси или комплексные соединения, при получении которых компоненты смешиваются в таких отношениях, что после р-ции обмена они практически целиком соединяются в смешанные окиси. М. Л.

33951 П. Получение *бис*-(оксифенильных) противоокислителей. (Production of *bis*-(hydroxyphenyl) compounds) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 711122, 23.06.54 [Rubber Abstrs 1954, 32, № 10, 463 (англ.)]

Противоокислитель для НК и СК получают при взаимодействии алифатич. альдегида с 1—8 атомами C с диалкилзамещ. фенолом с третичной алкильной группой, содержащей 4—7 атомов C, третичный атом C которой присоединен в орто-положении. В результате получается 1,1-*гем*-(3-*трет*-алкил-5-алкил-2-оксифенил)-алкан, где у 5-алкильной группы 1—10 атомов C. Обычно *бис*-(оксифенил)-алканы являются и пластификаторами и стабилизаторами для НК и СК. Пример: *бис*-(3-*трет*-бутил-5-метил-2-оксифенил)-метан получают из 2-*трет*-бутил-4-метилфенола и формальдегида. М. Л.

33952 П. Противоокислители для каучука и их применение. (Rubber antioxidants and their application) [Imperial Chemical Industries]. Англ. пат. 714072, 25.08. 54 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1954, 70, № 10, 477 (англ.)]

Противоокислителями для каучука, эффективными до и после вулканизации, являются нормальные и основные Al-, Ba-, Ca-, Mg-, Sr- и Zn-соли α,α-*бис*-(2-окси-3,5-диэтилфенил)-алканов. М. Л.

33953 П. Диоксидиарилметаны (Dihydroxyd-diaryl methanes) [Monsanto Chemical Co.]. Англ. пат. 708640, 5.05.54 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 8, 373 (англ.)]

В качестве противоокислителя, не меняющего цвета светлых резин, применяют замещ. диоксидиарилметаны с общей ф-лой [C$_6$H$_2$R′R″(OH)$_2$]CHR, где: R — алкил или арил, содержащий только C и H; R′ — разветвленный алкил, содержащий ≥4 атома C; R″— алкил, содержащий 1—4 атома C. Указанные соединения получают при р-ции 3—R″, 6 — R′ — фенола с альдегидом R —CHO в присутствии кислого катализатора. Противостаритель применяют в кол-ве 1—2,5% на каучук. Пример (в вес. ч.): светлый креп 100, ZnO 60, литопон 20, S 2, дифенилгуанидинфталат 0,825, бензотиазилтиобензоат 0,672, парафин 0,25, противостаритель 1. В. К.

33954 П. Способ обработки резиновых смесей. Мейер (Verfahren zur Bearbeitung von Kautschukmischungen. Meyer Arnold). Австр. пат. 174204, 10.03.53

Применяют обычные вальцы с тремя валками, при этом — два внешних валка работают совместно с промежуточным. Рафинирование, подогрев и разрезка производятся в один рабочий прием, причем один внешний валок применяется вместе со средним для рафинировки и подогрева, а другой внешний валок вместе со средним применяется для подогрева и разрезки смеси. А. Я.

33955 П. Пневматические шины. Хенсон (Pneumatic tyres. Hanson D. R.), [Dunlop Rubber Co., Ltd]. Англ. пат. 710013, 2.06.54 [Rubber, Abstrs, 1954, 32, № 9, 424 (англ.)]

Шина усиливается двумя бортовыми кольцами из термопластич. полимерного материала. Кольца соединены между собой тканью, образующей единую конструкцию и состоящей или из отдельных параллельных нитей, расположенных под соответствующим углом к бортовым кольцам, или из сплошной пленки. Подходящим материалом для усиления шины служит найлон или терилен. В. Е.

33956 П. Упрочнение резиновых изделий (Reinforcement of rubber articles) [Dunlop Rubber Co., Ltd]. Австрал. пат. 157525, 22.07.54

Покрышка с повышенной прочностью содержит пару бортовых колец, изготовленных из термопластич. полимера, и соединенных тканью, образующей единую структуру. В. Е.

33957 П. Способ повышения прочности связи каучука с хлопком. Мадж, Мерфи (Verfahren zur Verbesserung der Haf festigkeit von Kautschuk an Baumwolle. Madge Evelyn William, Murphy Edward Arthur) [Dunlop Rubber Co.]. Пат. ФРГ 899413, 10.12.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 38, 8684 (нем.)]

Хлопок освобождается от воска и затем обрабатывается водн. дисперсией каучука, к которой добавлена резорциновая смола, лучше всего в отношении 6 : 1. А. Я.

33958 П. Способ крепления натурального или синтетического каучука к натуральным или искусственным волокнам. Фивег (Verfahren zum Verbinden vom natürlichem oder künstlichem Kautschuk mit natürlichen oder künstlichen Textilfasern. Vieweg Heinz.) [Metzeler-Gümmiwerke A.- G.]. Пат. ФРГ 906995, 18.03.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 39, 8919 (нем.)]

Для улучшения связи применяют водн. дисперсию бутадиенового полимера или сополимера. Дисперсию, если требуется, после добавления противостарителя обрабатывают O_2 или в-вами, его выделяющими, в течение 24 час. при 60—70°, после чего смешивают с гемоглобином. Если требуется, прибавляют катализаторы окисления. Обработанную этой дисперсией ткань сушат и нагревают при 100—250°, после чего на нее наносят слой мягкой резиновой смеси. М. Л.

33959 П. Способ изготовления обуви из клейкого в естественном состоянии подвулканизованного каучука. Дейли, Реймонд, Снайдер (Method of manufacturing footwear from naturally tacky precured rubber. Daly Lawrence E., Raymond George P., Snyder Thomas J.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2706698, 19.04 55

Переда обуви изготавливают из листов вальцованного и каландрованного клейкого каучука, содержащего ультраускоритель с пластич. течением при вулканизации >4%. Вулканизация ведется в 2 стадии. Первая — до достижения такого миним. значения пластич. течения, при котором еще сохраняются присущие каучуку клейкость и адгезия, необходимые для конфекции каучуковой обуви. Частично вулканизованные детали с одной стороны обрабатываются в-вом, устраняющим липкость, не проникающим внутрь резины при окончательной вулканизации, и образующим воздухопроницаемый слой между колодкой и заготовкой. При удалении этого в-ва детали соединяются на колодке, благодаря естественной клейкости; затем следует нагрев при давлении воздуха, одинаковом с внешней и внутренней стороны обуви, в то время, как часть обуви свешивается с колодки. Вторая стадия вулканизации должна быть закончена до того, как нагрев вызовет нежелательное течение в свешивающихся частях резиновых деталей. М. М.

33960 П. Способ окрашивания крепсвых подошв. Кнольмюллер, Мёнер (Verfahren zum Färben von Kreppsohlen. Knollmüller Karl, Mähner Karl). Австр. пат. 175650, 25.07.53 [Gummi und Asbest, 1954, 7, № 4, 190 (нем.)]

На подошву наносят смесь из р-ра воска (напр., в бензине) и красителя и выбирают р-ритель для красителя так, чтобы при добавке спирта или нитробензола верхний слой каучука слегка набух. На подошве получают несмываемую, водостойкую поверхностную пленку. А. Я.

33961 П. Конвейерные ленты, приводные и транспортерные ремни. Стейнхаус (Conveyer belts, driving belts, and carrying straps. Steinhaus W. H.), Англ. пат. 710138, 9.06.54 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 9, 427 (англ.)]

Ленты или ремни изготовлены из ткани, покрытой каучуком или термопластич. материалом. Основа ткани состоит из металлич. проволоки, уток — из непрерывных волокон синтетич. смол, напр. полиамидных. В. Е.

33962 П. Уплотнительные прокладки для оконных стекол и аналогичных устройств и способ их изготовления. Толле (Dichtungen für Fensterscheiben und ähnbliche Vorrichtungen und Verfahren für deren Herstellung. Tolle Hubert Fernand). Пат. ФРГ 911781, 20.05.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 47, 10798 (нем.)]

Край стекла сначала подвергают металлизации, затем с помощью промежуточного слоя связующего наносят слой каучука и привулканизовывают. А. Я.

33963 П. Каучукоподобный клей и склеенные им слоистые структуры. Франк, Краус (Rubber-like cement and laminated structure bonded therewith. Frank Charles E., Kraus Gerard) [General Motors Corp.]. Пат. США 2692841, 26.10.54

Для крепления к твердому непористому материалу НК, полихлоропрена или эластических сополимеров бутадиена с соединениями с одной этиленовой связью или их смесей применяют клей, состоящий из сополимера бутадиена или изопрена с 15—27 вес.% ненасыщ. органич. к-ты (акриловой или метакриловой) и перекисного ускорителя (H_2O_2, фенил-диметил-гидропероксиметан, гидроперекись *трет*-бутила, перекись циклогексанона или метилэтилкетона) в кол-ве, соответствующем 0,3—5% активного O_2 (на вес сухого сополимера). Р-рителем может служить циклогексанон или диоксан. Склейка выдерживает толчки >52,5 *кГ/см²*. М. Л.

33964 П. Способ прочного крепления натурального и синтетического каучуков к жестким поверхностям. Ханке (Verfahren zur hochreißfesten Verbindung von Kautschuk und Kunstkautschuk mit starren Flächen. Hanke Günther) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 879462, 15.06.53 [Gummi und Asbest, 1954, 7, № 4, 189 (нем.)]

В качестве склеивающего средства служат р-ры, гели или пленки галоидированных поливинилгалогенидов, их сополимеров или продуктов деполимеризации этих в-в. Прочность крепления, напр. пербунана, к поверхности железа растет с увеличением содержания Cl в клее и достигает максимума при содержании Cl в поливиниле 65%. А. Я.

33965 П. Способ крепления кромки к эластичной ткани. Блей (Verfahren zur Verfestigung der Abschlußkanten an kautschukelastischen Geweben. Bley Heinz) [Huppelsberg und Zimmermann]. Пат. ФРГ 879461, 15.06.53 [Gummi und Asbest, 1954, 7, № 4, 189 (нем.)]

Для крепления кромки к эластичной ткани (резиновые чулки, пояса) со свободными эластичными или неэластичными нитями основы, края покрываются с одной или с обеих сторон р-ром или пастой каучука и затем нагреваются до ~100°. А. Я.

33966 П. Резиновый мяч. Данкер (Rubber ball. Dunker H. C. L.), Англ. пат. 700544, 2.12.53 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 3, 132—133 (англ.)]

Состав резины для теннисных или детских мячей (в вес. ч.): НК 100, бутадиенстирольный сополимер 30, каолин 2, стеариновая к-та 2, ускоритель 1, S 2,5. Мяч может быть покрыт фетром или губчатой резиной. В. Е.

33967 П. Смесь для колес роликовых коньков (Composition roller skate wheel) [Raybestos-Manhattan, Inc]. Англ. пат. 708876, 12.05.54 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 8, 359—360 (англ.)]

Обод колеса изготовлен из однородной смеси взаиморастворимых каучука (Буна-S или Буна-N) и термореактивной смолы фенольного типа, усиливак-

щего наполнителя и в-ва, повышающего фрикционные качества изделия. При нагревании твердость смеси по Шору возрастает до 80—100. Пример (в вес. ч.): хайкар OR 25—282; дюрекс 12687—305; ZnO — 169; трепел — 53; стеариновая к-та — 1,3; S — 11; бензотиазилдисульфид — 5,5; тетраметилтиурамдисульфид—2. Вулканизация 12 мин. при 160°, твердость по Шору — 94. В. Е.

33968 П. Покрытие для паркета (Couvreparquet) [Les Fils d'Emile Sénéchal]. Франц. пат. 1064913, 19.05.54 Ind. text. 1954, № 817, 912 (франц.)]

На джутовую основу накладывают слой каучука или его промазывают пластич. материалом. Сверху наклеивают лист из пластмассы. Б. Б.

33969 П. Обработка текстильных материалов (Treatment of textile materials) [Brevets Filastic et Procedés Bongrand]. Англ. пат. 697847, 30.09.53 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 1, 41 (англ.)]

Нити или ткань пропитывают эмульсией пластифицированной виниловой смолы, смешанной с латексной или вальцованной резиновой смесью в автоклаве под давлением при т-ре ~20°. После этого материал вынимают, сушат при 60°, а затем вулканизуют 15 мин. при 130°. Можно пользоваться НК, неопреном, полисульфидным, полибутадиеновым или бутилкаучуком. М. Л.

33970 П. Элементы электрического сопротивления. Балджин (Electric resistance elements. Bulgin D.) [Dunlop Rubber Co., Ltd.]. Англ. пат. 720602, 22.12.54 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 4, 141 (англ.)]

Элементы сопротивления, изменяющие величину сопротивления при деформациях, состоят из губчатых эластичных материалов, с малой остаточной деформацией (напр., данлопилло или поливиниловая губка). На стенках ячеек из колл. водн. дисперсии в две стадии откладывают слой порошкообразного электропроводного в-ва — графита, сажи или металла. Готовая губка заключается в футляр из резины. Ю. Д.

33971 П. Материал для заполнения швов. Паркер (Compounds for sealing joints. Parker W. D.) [Expandite, Ltd]. Англ. пат. 709566, 26.05.54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 9, 435 (англ.)]

Материал для заполнения швов в монолитных дорожных покрытиях на аэродромах и т. п. состоит в основном из сосновой смолы с минер. волокнистым материалом, смешанным с небольшим кол-вом резиновой крошки (20 меш) или GR-S (хотя последний не маслостоек). Пример: сосновая смола (т. размягч. 65°) 48%, молотая протекторная резина 10%, короткое асбестовое волокно 5%, продутое кастровое масло 37%. В. Е.

См. также: 32675, 32684, 32701

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

33972. Производство пластмасс в Германской Демократической Республике. Говорка (A Német Demokratikus Köztársaság műanyagipara. Howorka H.) Magyar kémik. lapja, 1955, **10**, № 9, 257—258 (венг.)

ГДР выпускает мочевиноформальдегидные, меламиноформальдегидные, дицианамидные смолы, полистирол и полиамиды. Наиболее широко применяется поливинилхлоридная смола, из которой изготовляют жесткий и пластицированный поливинилхлорид. Проводится разработка получения эпоксидных смол, полиэфиров, полиэтилена, фтористых пластиков и силиконовых смол. Л. П.

33973. Пластические массы в конструкции автомобиля. Долматовский Ю. А. В сб.: Пластические массы в машиностроении. М., Изд-во АН СССР, 1955, 125—132

33974. Пластические массы в станкостроении. Прокопович А. Е. В сб.: Пластические массы в машиностроении. М., Изд-во АН СССР, 1955, 133—142

33975. Пластические массы в тяжелом машиностроении. Самойлов С. И. В сб.: Пластические массы в машиностроении. М., Изд-во АН СССР, 1955, 143—145

33976. Пластические массы в текстильном машиностроении. Зубов А. А., Генель С. В., В сб.: Пластические массы в машиностроении, М., Изд-во АН СССР, 1955, 154—158

33977. Пластические массы как заменители свинца на заводах цветной металлургии. Глоба Т. В., Кузнецова Г. А. В сб.: Пластические массы в машиностроении. М., Изд-во АН СССР, 1955, 159—164

33978. Конструирование деталей из пластических масс. Шапенков М. П. В сб.: Пластические массы в машиностроении. М., Изд-во АН СССР, 1955, 165—186

33979. Последние достижения в области методов анализа пластмасс. Хаслам (Recent advances in analysis of plastics. Haslam J.), Chem. Age, 1954, **71**, № 1849, 1297—1303 (англ.)

Приведен обзор современных методов анализа пластмасс. Отмечены успешные результаты расшифровки нового вида полиамидов с применением ИК-спектрографии и деполимеризации в вакууме. Описаны усовершенствования, внесенные в подометрич. метод определения содержания мономеров в полимерах, целесообразные приемы анализа поливинилхлоридных композиций, определения соотношения формальдегид : мочевина в мочевиноформальдегидных смолах, анализа бумажных и волокнистых материалов, пропитанных высокополимерами, качеств. распознавания присутствия эфиров фталевой к-ты с помощью полярографич. метода. Библ. 44 назв. Л. П.

33980. Об устойчивости диаграммы статического сопротивления винипласта. Смотрин Н. Т., Хим. пром-сть, 1954, № 6, 33—35

Описываются испытания винипласта на нарастание деформации во времени при постоянном напряжении. Испытания проводились на машине Гагарина, установленной на 1 *т*. В результате испытаний получены диаграммы статич. сопротивления, показывающие, что нарастание деформации во времени при действии постоянного напряжения, не превышающего при растяжении 250 $кГ/см^2$ и при сжатии 280 $кГ/см^2$, прекращается за различные сроки при достижении определенной величины предельной деформации, значение которой зависит от величины напряжения. Это справедливо до определенной величины деформации, после которой жесткость материала при повторном деформировании падает. Автор объясняет это явление разрушением части второстепенных связей. С. П.

33981. Влияние атомной радиации на пластмассы. Баррон (Atomic radiation and plastics. Barron Harry), Rubber and Plast. Age, 1954, **35**, № 4, 168—169 (англ.)

Под действием атомной радиации, в зависимости от типа материала, происходит либо деструкция полимера (полиметилметакрилат, целлюлоза), либо сшивание цепей [полиэтилен (I), полистирол, НК, неопрен, силиконы]. I после облучения теряет способность плавиться и растворяться. При небольшой дозе облучения I, теряя кристалличность, становится более эластичным и прозрачным, при дальнейшем же облучении приобретает хрупкость и жесткость, степень которой зависит от числа поперечных связей. При наличии одной поперечной связи на 100 звеньев. I — твердый, жесткий стекло-

образный материал. Плотность поперечной сшивки пропорциональна дозе облучения и не зависит от мол. веса полимера. Для большинства высокополимеров поглощаемая, при образовании одной поперечной связи, энергия составляет 20—30 *эв*; исключение составляет полистирол, у которого соответствующая величина исчисляется в несколько тысяч *эв*. Л. П.

33982. **Применение непластифицированного поливинилхлорида для изготовления оборудования химических заводов. Лафф** (Plastics for chemical engineering construction — unplasticized polyvinylchloride. Laaff George S.), Chem. Engng Progr., 1954, 50, № 6, 275—282 (англ.)

Для изготовления хим. оборудования применяются различные пластич. массы, выбор которых определяется совокупностью физ.-мех. и хим. свойств, технологич. и экономич. соображениями. Оптимальным в этом отношении является непластифицировнный поливинилхлорид (I), который применяется для изготовления аппаратов в хим., пищевой и текстильной пром-стях, в фотографич., дубильном и электролитич. произ-ве. Даны свойства I, таблица хим. стойкости I к действию органич. и неорганич. материалов при 22 и 60°; описана технология изготовления из него деталей оборудования. С. П.

33983. **Применение непластифицированного поливинилхлорида в оборудовании для электропокрытий. Томас** (The use of unplasticized polyvinyl chloride in electroplating plants. Thomas Laurence N.), Plating, 1954, 41, № 3, 269—274 (англ.)

Приведены физ.-мех. свойства и хим. стойкость непластифицированного поливинилхлорида (I) к действию реагентов при т-ре 22 и 60°, а также примеры работы оборудования из I. С. П.

33984. **Транспортерные ленты из поливинилхлорида для угольной промышленности. Хетман** (Taśmy przenośnikowe z polichlorku winylu dla przemysłu weglowego. Hetman M. J.), Przem. chem. 1955, 11, № 7, 370 (польск).

Польский ин-т пластмасс разработал конструкцию пятислойной поливинилхлоридно-хлопчатобумажной транспортерной ленты для угольных шахт, сохраняющей эластичность при т-ре шахты. Л. П.

33985. **Сальниковые прокладки из политетрафторэтилена.** (パッキング材としての„テフロン"), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, 6, № 2, 47—51 (япон.)

Приведены хим. и физ. свойства политетрафторэтилена (тефлона) и описаны различные сальниковые прокладки из тефлона, выпускаемые компанией «Токио кемикэлс». В. И.

33986. **Применение акриловых смол в качестве конструкционных материалов. Иванами** (建築材料としてのアクリル樹脂. 岩波模一). プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1954, 5, № 11, 11—17 (япон.)

Подробно описаны физ и оптич. свойства и некоторые методы переработки акрилатов, а также применение их в качестве конструкционных материалов. В. И.

33987. **Полиэфирные смолы и их применение. Ито, Киёно** (ポリエステル. 伊藤 雄, 清野幸雄), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, 6, № 2, 40—44 (япон.)

Дана характеристика полиэфирных смол, изготовленных на основе фталевого и малеинового ангидридов. Полиэфирные смолы с поливинилхлоридными, кремнийорганич., полиуретановыми и другими смолами используются в лакокрасочной пром-сти. Дана также характеристика стеклопластиков на основе полиэфирных смол и приведена подробная таблица, показывающая стойкость стеклопластиков к действию различных неорганич. и органич. реагентов. В. И.

33988. **Применение фенолформальдегидных смол для изготовления деталей машин. Сумия** (フェノール樹脂の機械部品としての應用. 栖宮勇二), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plactics, 1954, 5, № 9, 1—8 (япон.)

Описано применение осей, изготовленных из фенопластов, и использование фенопластов в качестве фрикционных материалов, а также для изготовления деталей передач. Приведены физ.-мех. свойства деталей. В. И.

33989. **Полиорганосилоксаны в промышленности. Рунинг** (Silicones in industry. Runing E. A.), Industr. Recorder, 1955, 4, № 3, 204—205 (англ.)

Кратко описано применение полиорганосилоксанов в различных областях пром-сти. А. Ж.

33990. **Опыты по высокочастотному подогреву термореактивных пластмасс. Хазель** (Erfahrungen mit Hochfrequenz-Vorwärmung bei härtbaren Kunststoffen. Hasel Wilhlem), Kunststoffe, 1954, 44, № 11, 528—532 (нем.)

Приведены данные по сокращению общего расхода энергии, уменьшению выдержки под прессом, улучшению физ.-мех. и диэлектрич. показателей благодаря подогреву термореактивных пластиков ВЧ-токами. Л. П.

33991. **Стеклопластики. Сэкино** (硝子繊維強化プラスチックス (FRP). 關野政一), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, 6, № 3, 239—242 (япон.)

Приведены физ. свойства стеклопластиков на основе полиэфирных смол. Подробно рассмотрена их стойкость к действию хим. реагентов в разнообразных условиях. В. И.

33992. **Армированные стеклопластики. Эберт** (Glasfaserverstärkte Kunststoffe. Ebert A.), Techn. Rundschau, 1955, 47, № 25, 17, 19, 21 (нем.)

Обзор по армированным стеклопластикам (I) (способы произ-ва и свойства стеклянного волокна и стеклотканей; синтетич. смолы, применяемые в качестве связующих для I), методам произ-ва изделий из I и их применение. Кратко описан новый I «Scotchply», изготовляемый в США на основе ориентированного стекловолокна. Этот материал при изотропной ориентации волокон (под углами 120°) (содержание стекловолокна и связующего (по весу) 60 и 40%; давление прессования 1,75 *кГ/см²*; т-ра прессования 160—170°, выдержка 35 мин.) имеет предел прочности на разрыв 2870 *кГ/см²*; модуль упругости $0{,}224 \cdot 10^6$ *кГ/см²*; предел прочности на сжатие 2940 *кГ/см²*; водопоглощение за 24 часа при 20° 0,002%; теплостойкость (при ~18,5 *кг/см²*) 177°. Даны графики зависимости уд. веса и предела прочности на изгиб от содержания стекловолокна в I. Библ. 7 назв. С. И.

33993. **Применение стеклопластиков в гальваническом производстве. Силман** (Reinforced plastics for plating plants. Silman H.), Prod. Finishing, 1955, 8, № 4, 56—61, 118 (англ.)

Из пластич. масс для гальванич. ванн наиболее пригодными являются стеклопластики (I) на основе различных смол. В произ-ве I все более широко применяются эпоксидные смолы (II), обладающие большей хим. стойкостью, отверждение их происходит без выделения летучих и без применения р-рителя при ~ 20° с применением давления или без него. В качестве катализаторов применяются полиамины (диэтилентриамин, диметиламинопропиламин и др.) в кол-ве 6—15%. Прочность I на основе II определяется в основном величиной давления, применяемого при отверждении, и соотношением стекла и смолы; при давл. ~14 *кГ/см²* предел прочности на изгиб получается на 25% больше, чем при 1,75 *кГ/см²*, и в 2 раза больше, чем при контактном прессовании; I на основе II дают предел прочности на изгиб 4900—5600 *кГ/см²*. При изготовлении I

(перед пресованием) весьма важно сохранять листы стекловолокнистого материала, пропитанного II, сухими в течение длительного срока; с этой целью применяют в качестве отвердителя, не реагирующего при ~20°, дициандиамид (р-рители — кетон или хлорированный углеводород), равномерно распределенный в II; после пропитки такой смесью листовой материал просушивается в течение нескольких минут при т-ре не выше 140°. Для полного отверждения требуется ~6% дициандиамида; содержание II в сухой пропитанной стеклоткани составляет 30—35; т. отв. 145—165°; время отверждения I (толщиной 12,7 *мм*) 1,5—2 часа. I на основе эпоксидных смол применяются для изготовления труб в хим. пром-сти и выдерживают давление до 140 *кГ/см*² при т-рах до 100°. Приведены краткие сведения о фурановых, кремнийорганич. и полиэфирных смолах; описаны условия отверждения их; дан перечень наполнителей, красителей и ингибиторов, применяемых в произ-ве I, а также получение и свойства стекловолокна. С. И.

33994. Кузова автомобилей из стеклопластиков. Рапно (Evolution des carrosseries automobiles. Rappeneau Jacques), Ind. plast. mod., 1954, **6,** № 4, 1—4; № 5, 13—16 (франц.)

Во Франции в 1953 г. из стеклопластиков изготовлены кузова автомашин двух марок: «Sagaie» и «Marathon»; первая представляет автомобиль длиной 3,9 *м*, четырехместный, мощностью 42 *л. с.*, с комбинированным кузовом из стеклопластика и стали; вторая является трехместной спортивной автомашиной с задним мотором той же мощности, с кузовом целиком из стеклопластика. Проведены конструкторские и эксперим. работы по выбору типа слоистого пластика и по изготовлению форм. Формование производилось контактным способом при низком давлении. Описаны процессы подготовки стеклоткани (2 слоя легкой — 185 *г/м*² и 1 слой тяжелой ткани — 773 *г/м*²), ее укладки и пропитки полиэфирной смолой. Приведены соображения об организации конвеерной сборки, монтажа и ремонта автомашин и о перспективах развития их произ-ва. Даны сравнительные данные по прочности кузовов из стеклопластиков и из стали. С. И.

33995. Древесно-слоистые пластики специального назначения. Соловьева В. К. В сб.: Пластические массы в машиностроении, М., Изд-во АН СССР, 1955, 111—117

33996. Фенолит. Ловчовский (Chemoodporne tworzywo «Fenolit». Łowczowski W.), Hutnik (Stalinogród), 1955, **22,** № 7—8, 288—290 (польск.)

В Польше начато произ-во хим. стойкого фенопласта «Фенолит» (I) на основе резольной фенолформальдегидной смолы и наполнителя (асбеста, графита, кварцита или песка). По своим свойствам I близок к советскому «фаолиту» и немецкому «хавегу» и имеет уд. в. 1,6—1,8; предел прочности на разрыв 170—200 *кГ/см*², на изгиб 1000 *кГ/см*², на сжатие 400—900 *кГ/см*²; уд. ударную вязкость 4 *кГ/см·см*²; теплостойкость по Мартенсу 140°; водостойкость за 24 часа 0,3—0,5%; изменение веса под действием 22%-ной HCl за 24 часа <1,5%. Плиты из I толщиной 5—10 *мм* применяют для обкладки аппаратуры, работающей в кислой среде. Л. П.

33997. Синтетические клеи. Сибадзаки, Танака (接着劑. 芝崎一郎, 田中德三), プラスチックス Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, 6, № 3, 67—75 (япон.)

Обзор методов получения и применения синтетич. клеев на основе карбамидных, фенольных, резорциновых, поливинилхлоридных, фурановых и эпоксидных смол, поливинилацетата, нитрилкаучука, неопрена и др. В. И.

33998. Склеивающие вещества для конструкций из металла. Бузер (Neue Klebstoffe für Blechkonstruktionen. Buser Karl), Techn. Rundschau, 1954, **46,** № 23, 23 (нем.)

Кратко рассмотрено применение синтетич. клеев для склеивания металлов с металлами и различными неметаллич. материалами. Н. А.

33999. Контроль качества поливинилхлоридных и полиэтиленовых электроизоляционных и защитных материалов. Бойд (Quality control of vinyl and polyethylene electrical insulating and jacketing materials. Boyd R. C.), Wire and Wire Prod., 1955, **30,** № 4, 427—429, 482 (англ.)

На примерах поливинилхлоридного пластиката и полиэтилена, применяемых в кабельной технике для нанесения методом шприцевания изоляционных и защитных оболочек на провода и кабели, рассматриваются методы контроля качества, обеспечивающие необходимые электрич., механич. и технологич. свойства материалов. С. Ш.

34000. Сварка термоплавких пластмасс. Брицын Н. Л. Федорова И. Г. В кн.: Промышленное применение токов высокой частоты. М.— Л., Машгиз, 1954, 217—241.

Проведена работа по применению токов ВЧ для сварки винипласта и поливинилхлоридного пластиката. При этом найдено, что оптимальная частота лежит в пределах 60—75 *Мгц*, уд. давление прижатия для винипласта 30—50 *кГ/см*², а для пластиката 1—5 *кГ/см*². Прочность шва не ниже прочности целого материала. Кроме того, качество шва не зависит от квалификации рабочего, как в случае сварки горелкой. С. П.

34001. Металлизация изделий из пластмасс методом испарения металлов под вакуумом. Руабье (La métallisation par évaporation sous vide. Roybier M.), Ind. plast. mod., 1954, **6,** № 3, 13—14 (франц.)

Металлизация изделий из пластмасс производится испарением металлов (Al, Ag, Au и др.) под вакуумом вольфрамовыми электронагревателями. Металлы конденсуются на поверхность изделий при вакууме 10^{-5} *мм* рт. ст. Вакуум в 10^{-5} *мм* рт. ст. достигается в 2 приема (механич. насосами получают 10^{-3} *мм* рт. ст., а затем диффузионными насосами до 10^{-6} *мм* рт. ст.). Электрообогрев при испарении металлов регулируется автотрансформатором на 500 *а*. Установка для испарения снабжена подвижным экраном, обеспечивающим удаление газа из металлов. Перед металлизацией необходима очистка изделий из пластмасс от адсорбированных пленок и газов в электроразряднике катодным распылением при разрежении 10^{-1}—10^{-2} *мм* рт. ст. Целесообразно производить металлизацию только одной стороны изделий с последующим покрытием лаком. Н. А.

34002 П. Способ полимеризации. Кауфман (Sätt att genomföra molekylförstorande reaktioner genom polymerisation. Kaufmann H. P.) [Svenska Oljeslageri AB]. Швед. пат. 148757, 8.02.55

Способ получения полимеров из ненасыщ. органич. соединений или их смесей путем полимеризации, конденсации или диенового синтеза отличается тем, что процесс проводится в присутствии порфиразинов, ускоряющих р-цию. М. Н.

34003 П. Способ эмульсионной полимеризации соединений с одной или несколькими двойными связями. Фауст (Verfahren zur Polymerisation von Verbindungen mit einer oder mehreren Kohlenstoffdoppelbindungen in wäßriger Emulsion. Faust Willi) [Badische Anilin-und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 919206, 14.10.54 [Chem. Zbl., 1955, **126,** № 11, 2547 (нем.)]

Для полимеризации соединений с одной или несколькими двойными связями между атомами C в водн. эмульсии в качестве эмульгаторов применяют продукты омыления соединений, содержащих галоид, кислород и серу, и получаемых при действии SO_2 и галоидов на алифатич. или циклоалифатич. углеводороды. С этими эмульгаторами можно вести полимеризацию в кислой, щел. или нейтр. среде. М. Л.

34004 П. Процесс повышения температуры размягчения углеводородных смол. Мак-Кей, Кёнек (Process for raising the softening point of hydrocarbon resins. McKay John F., Jr, Koenecke Donald F.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2705703, 5.04.55

Процесс повышения т-ры размягчения смол, получаемых из нефтяных крекинг-дистиллатов, отличается тем, что 100 ч. смолы смешиваются не менее чем с 5 ч. маслообразного полимера диолефинового углеводорода и смесь нагревается при 240—280°. С. Ш.

34005 П. Катализаторы полимеризации (Polymerisation catalysts) [Monsanto Chemical Co.]. Австрал. пат. 161293, 10.03.55

Патентуется катализатор, представляющий собой перекись полимера этиленового ненасыщ. органич. соединения. Полимер содержит не менее пяти элементарных звеньев. Патентуется также процесс полимеризации винильных соединений с применением этих катализаторов и продукт, получаемый по этому процессу. С. Ш.

34006 П. Получение полимеров, содержащих двуокись кремния, в присутствии перекисных соединений кремния. Берри, Солзберг (Process for preparing silica-containing polymeric compositions with peroxysilica catalyst. Berry Kenneth L., Salzberg Paul L.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2692868, 26.10.54

Полимеры, содержащие двуокись кремния, получают нагреванием при 40—150° смеси 3—9,9 вес. ч. алифатич. мономера, содержащего одну этиленовую связь и 0,1—1 вес. ч. сухого перекисного соединения кремния. А. Ж.

34007 П. Диспергирование пигментов в полиэтилене. Гамильтон (Dispersion of pigments in ethylene polymers. Hamilton George Erving) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 502041, 4.05.54

Для равномерного окрашивания твердых полимеров этилена тонкоизмельченный трудно диспергируемый пигмент (в частности, сажу с размером частиц $<50\ m\mu$) в отсутствие разбавителей или других компонентов смешивают с парафином с т. пл. ~49—93° (в частности, с микрокристаллич. парафином, т. пл. ~71—93°) при т-ре выше т-ры плавления парафина и в соотношении не ниже 1 : 1 до образования равномерной дисперсии пигмента в парафине, после чего дисперсию смешивают с расплавленным полимером до получения композиции, совершенно свободной от агломератов пигмента. Я. К.

34008 П. Формование пустотелых изделий из синтетических термопластичных смол. Юэр (Moulding hollow articles particularly from synthetic thermoplastic resins. Ewer H. N.) [Gand E. Equipment and Contracts, Ltd]. Англ. пат. 721609, 12.01.55 [Rubber Abstrs, 1955, 33, № 4, 150 (англ.)]

Способ прессования из полиэтилена шаров, применяемых в качестве поплавков в водяных вентилях, отличается тем, что применяемый при формовании сферический сердечник имеет кольцевой фланец с отверстиями, находящимися на определенном расстоянии, и удерживается в пазе между двумя окружающими его полушариями прессформы. Зазор между фланцем и частями прессформы образует фланец на каждой формованной полусфере. После удаления сердечника края отформованных полусфер очищаются и они соединяются по диаметру, образуя сферу. Б. К.

34009 П. Химический процесс. Спаркс, Янг, Гарбер (Chemical process. Sparks William J., Young David W., Garber John D.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 506861, 26.10.54

Предложен способ выделения смолы, получаемой сополимеризацией смеси из 60—80% полиолефина с 4—14 атомами C и 40—20% моноолефина с 5—20 атомами C. Полимеризация проводится при т-ре между —30° и +10° в присутствии жидкого галогенида — катализатора Фриделя — Крафтса и неполимеризующегося разбавителя. Выход сополимера составляет <80% от веса исходных олефинов. Сополимер имеет иодное число 125—300, мол. вес (по Штаудингеру) 500—50000, и в процессе образования не содержит поперечных связей, но легко желатинирует при 180°. Способ состоит в том, что в р-р смолы в разбавителе вводят пленкообразующее разбавляющее в-во (этерифицированную смолу, канифоль или льняное масло), и смесь нагревают до 75—200° с целью удаления разбавителя и неполимеризованных олефинов и одновременной защиты смолы от образования поперечных связей и желатинизации, благодаря присутствию разбавляющего в-ва. Я. К.

34010 П. Указатели с циферблатом из прозрачного материала, главным образом, для применения в радиоприемниках (Dials having a dial plate of transparent material, more particularly for use in radio receivers) [Philips Electrical Industries, Ltd]. Англ. пат. 708203, 28.04.54 [Plastics, 1954, 19, № 204, 246 (англ.)]

Указатели изготавливаются из полистирола с окрашенными соединительными деталями из полиметилметакрилата. Я. К.

34011 П. Полимеризация винильных производных. Саито (Polymerisation of vinyl derivatives. Saito Matsuo, et al) [Mitsui Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 3840, 10.08.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 15, 9109—9110 (англ.)]

Смесь 26 ч. воды, 5 ч. $CH_2 = CHCl$, 0,05 ч. H_2O_2 и 0,025 ч. $(NH_2)_2CS$ перемешивают 20 час. при 40° в автоклаве и получают 5 ч. поливинилхлорида с мол. в. 1300. В этом процессе можно также использовать N-алкил- или арилпроизводные $(NH_2)_2CS$ или продукты их окисления. С. Б.

34012 П. Поливинилхлорид, пригодный для применения в пластизолях. Карр (Polyvinyl chloride for use in plastisols. Carr Clide I., Jr) [Dominion Rubber Co., Ltd]. Канад. пат. 502310, 11.05.54

Винилхлорид полимеризуют при 40—60° в водн. эмульсии до 50—95%-ного выхода полимера, в результате чего образуется латекс со средним диаметром частиц 0,35—0,9 μ, к которому в период между 50—95%-ным выходом полимера добавляют регулятор мол. веса (бромоформ, 1,2-дибром-1,1-дихлорэтан или бензосульфохлорид) в кол-ве 0,1—10% от веса неполимеризованного винилхлорида в таком кол-ве, чтобы характеристич. вязкость образующегося полимера в циклогексаноне при 30° была ⩾0,75. По окончании полимеризации удаляют из реакционной смеси непрореагировавший винилхлорид и выделяют полимер из латекса. Я. К

34013 П. Паста из поливинилхлоридной смолы. Вакано, Миура (Vinyl chloride resin paste. Wakano Seiji, Miura Shigeyoshi) [East Asia Synthetic Chemical Industries Co.]. Япон. пат. 6644, 23.12.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 19, 11841 (англ.)]

Патентуется смесь (в соответствующих соотношениях) двух эмульсий поливинилхлорида, полученных: одна — полимеризацией с неионным поверхностноактивным

в-вом, другая — полимеризацией с анионным поверхностноактивным веществом. Я. К.

34014 П. Способ получения готовых к употреблению растворов хлорированного поливинилхлорида. Вик, Альбрехт (Verfahren zur Herstellung von gebrauchsfertigen Lösungen von nachchloriertem Polyvinylchlorid. Wick Georg, Albrecht Erich), [VEB Elektrochemisches Kombinat Bitterfeld]. Пат. ГДР 4440, 25.10.54

Отличие предлагаемого способа состоит в том, что поливинилхлорид хлорируется в р-ре тетрахлорэтана и полученный р-р обрабатывается при повышенной т-ре водн. щелочью, предпочтительно известковым молоком, до превращения тетрахлорэтана в трихлорэтилен. Напр., 100 ч. поливинилхлорида растворяют в 700 ч. тетрахлорэтана и хлорируют хлором при т-ре ~115°, пока содержание хлора в смоле не повысится примерно до 63%. Полученный р-р обрабатывают избытком известкового молока и нагревают до кипения, пока весь тетрахлорэтан не перейдет в трихлорэтилен. Образовавшийся при охлаждении нижний слой, содержащий хлорированный поливинилхлорид в трихлорэтилене, отделяют от водн. слоя, отмывают соляной к-той, затем водой. После этого р-р в трихлорэтилене, содержащий еще немного воды, нагревают до кипения для отгонки воды. Получаемые р-ры применяются для прядения волокна, для получения пленок, клеев и лаков, в которые при необходимости могут вводиться пластификаторы, смолы, стабилизаторы, наполнители или красители. М. А.

34015 П. Метод и машина для получения цилиндрических покрытий, применяющихся в полиграфической, бумажной, текстильной и других отраслях промышленности. Льеврмон (Method and machine for producing cylinder coatings for applications to graphical industries in paper-making, textile industry, mechanography and the like. Lievremout H. G.). Англ. пат. 705298, 10.03.54

Машина для нанесения на металлич. валики цилиндрич. покрытия из поливинилхлорида имеет камеру, в которой сделаны два отверстия: входное, равное диаметру валика, и выходное, равное диаметру валика, покрытого полимером. Под действием давления подаваемый в камеру полимер выдавливается в кольцевой зазор выходного отверстия и покрывает валик, который поступательно движется через камеру и центрируется с помощью спец. устройства. Входное отверстие камеры нагревается, а выходное — охлаждается. Для обеспечения лучшего прилипания поливинилхлорида к металлу применяется предварительное покрытие поверхности валика коллодием, ацетатом или ацетобутиратом целлюлозы. Сцеплению полимера способствует также рифление поверхности валика на глубину ~0,1 *мм*. С. Б.

34016 П. Производство ворсистых тканей. Берридж, Джонс-Хинтон (Manufacture of pile fabrics. Burridge K. G., Jones-Hinton J.) [Dunlop Rubber Co., Ltd]. Англ. пат. 716311, 6.10.54 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 1, 25 (англ.)]

На подложку наносится желатинирующаяся при нагревании паста из полимера или сополимера винилхлорида, диспергированного в пластификаторе; волокна, образующие ворс, располагаются на поверхности пасты, которая желатинирует при нагревании. В качестве подложки может быть использована также композиция, содержащая (в ч.): 100 поливинилхлорида, 55 диоктилфталата, 4 карбоната свинца и 0,5 пигмента. Паста может состоять (в ч.): 100 поливинилхлорида, 85 диоктилфталата и 4 карбоната свинца. Для получения материала, применяемого для изготовления одежды, рекомендуется использовать пористую подложку и пасту, образующую пористую газопроницаемую структуру. Б. К.

34017 П. Способ получения композиции, придающей бетону свойство водонепроницаемости. Судзуки (コンクリート防水強性附與混和劑製造法. 鈴木信一), Япон. пат. 1383, 2.04.54

Поливинилацетат (или сополимер винилхлорида и винилацетата), кумароновая или кремнийорганич. смола растворяются в р-рителе (бензол или сольвентнафта). Отдельно готовится дисперсия солей нафтеновой к-ты или каменноугольного дегтя в водн. р-ре смеси альгината натрия с желатиной или казеином. В полученную дисперсию вводится приготовленный р-р смол. Образующаяся эмульсия, в которую при необходимости может быть добавлен порошок Al, используется для обработки бетона. Л. Л.

34018 П. Способ получения продуктов гидролиза поливинилхлорида. Сайто, Фудзикава, Накано, Уэно (鹽化ビニル共重合體の加水分解物製造方法. 齋藤俊男, 藤川良夫, 中野正之, 上野 稔) [三井 化學工業株式會社], Мицуи кагаку когё кабусики кайся. Япон. пат. 1296, 26.03.53

Поливинилхлорид в виде тонкого порошка диспергируется в спиртах (CH_3OH, C_2H_5OH, C_4H_9OH и др.), содержащих 30% воды, при необходимости в присутствии в-ва, способствующего набуханию (бензол или тетрахлорэтан), в смесь вводится катализатор ($NaOH$, KOH, Na_2CO_3, HCl, H_2SO_4, H_3PO_4 и др.) и масса гидролизуется при нормальном или повышенном давлении в течение 3—50 час. при 40—70°. Продукт р-ции отфильтровывается и промывается в воде. Л. Л.

34019 П. Модифицированный полиметилметакрилат и способ его получения. Киркегорд (Modified methyl methacrylate and process of modifying the same. Kirkegaard George) [Leo C. Krazinski]. Пат. США 2676954, 27.04.54

Для получения модифицированного полиметилметакрилата 12—20 вес. ч. мономера нагревают до 93°, добавляют 1 вес. ч. квасцов, перемешивают, нерастворившиеся квасцы отфильтровывают, после чего фильтрат подвергают дальнейшей полимеризации. Полученный полимер имеет в 4 раза большую абразивостойкость в сравнении с полимером, полученным без обработки квасцами, и обладает не меньшей прозрачностью. А. Ж.

34020 П. Получение материала для зубных протезов из синтетической смолы (Procédé de préparation de pièces dentaines en résine synthétique) [Chemische Fabrik Schonenwerd H. Erzinger A.-G.]. Франц. пат. 1052224, 22.01.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 14, 3200 (нем.)]

Для изготовления искусств. зубов и коронок применяются синтетич. смолы, в которые вводятся до полимеризации тонко измолотый кварц, фарфор, фритта (напр., свинцовосиликатная), лишенный органич. части порошок зубов или костей животных (напр., слоновая кость), $BaSO_4$, нерастворимые в воде силикаты или фосфаты. Смешивают (в ч.): 100 порошка полиметилметакрилата, 1 титановых белил, 0,02 CdS, 40 фарфора, 35 кварца, 10 $BaSO_4$, 20 свинцовой фритты и 10$CaHPO_4$. Смесь применяют в нагретом виде для изготовления коренных зубов. Масса более устойчива по сравнению с изделиями из золота и фарфора. Ю. В.

34021 П. Продукты полимеризации N-(2-пиридил)-β-цианоакриламидов. Д'Алельо (Polymerization products on N-(2-pyridyl)-beta-cyanoacrylic amides. D'Alelio Gaetano F.) [Koppers Co., Inc.]. Пат. США 2703317, 1.03.55

Патентуется содержащий реакционноспособные кислотные группы продукт полимеризации смеси N-пиридиламида β-цианоакриловой или β-цианометакриловой к-ты и мономера с группой $CH_2{=}C<$; пиридильная группа состоит из 1 атома N, 5—10 атомов C и атомов H. Я. К.

34022 П. Полимерные композиции (Polymeric compositions) [Koppers Co., Inc.]. Англ. пат. 707263, 14.04.54 [Plastics, 1954, 19, № 204, 245 (англ.)]

Пленки и волокна из акрилонитрильных полимеров получают обработкой последних эфиром N, N-диметилкарбаминовой к-ты и многоатомного спирта. Я. К.

34023 П. Композиции из поливиниловых смол, содержащих хлор (Chlorine-containing vinyl polymeric compositions) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-poulenc]. Англ. пат. 725590, 9.03.55 [J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, 71, № 5, 266 (англ.)]

После удаления жидкой фазы из дисперсии (или р-ра) винилового полимера, содержащего Cl, или продукта полимеризации в-ва ф-лы: $CH_2{=}CH-O-CH_2CH_2\text{-}NR'R''$ (R' и R'' — H или одинаковые, или различные насыщ. или ненасыщ. алифатич. углеводородные остатки, которые могут образовывать с атомами N гетероцикл, напр. виниловый эфир N-оксиэтилпирролидина) получают продукт, имеющий хорошее сродство к кислым и металлсодержащим красителям. Окрашенный материал исключительно устойчив к мытью. Ю. В.

34024 П. Вулканизуемые с низкой ненасыщенностью трехкомпонентные смолы из диолефина, алкилена и стирола или его гомолога. Спаркс, Янг (Low unsaturation curable tripolymer resins from a diolefin, an alkene and styrene or homologue thereof. Sparks William J., Young David W.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2676950, 27.04.54

Патентуются смолоподобные трехкомпонентные полимеры со средним мол. в. $\geqslant 2000$ и иодным числом $\sim$1—20. получаемые сополимеризацией в присутствии катализатора Фриделя — Крафтса при т-ре не выше −10° смеси (в вес. %) 64 стирола или его гомолога с одной или двумя CH_3-группами, 3 полиолефина с 4—10 атомами C и $\sim$33 алкилена с 3—8 атомами C. Я. К.

34025 П. Сополимер циклопентадиена и винилацетата. Герхарт (Copolymer of cyclopentadiene and vinyl acetate. Gerhart Howard Leon) [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Пат. США 2689240, 14.09.54

Патентуется композиция, представляющая собой смолообразный сополимер циклопентадиена и 5—56% винилацетата. С. Ш.

34026 П. Сополимеры циклопентадиена и винилацетата. Питерс (Cyclopentadiene-vinyl acetate polymer compositions. Peters Carl F.) [Velsicol Corp.]. Канад. пат. 500809, 16.03.54

Патентуется смолоподобный сополимер циклопентадиена и винилацетата, содержащий 5—56% винилацетата. Сополимер, содержащий 25—56% винилацетата, совмещается с нитроцеллюлозой. Процесс сополимеризации состоит в нагревании смеси циклопентадиена и винилацетата при 200—300° в течение 0,5—24 час., причем циклопентадиен вводится в р-цию в форме продукта присоединения по Дильсу-Альдеру. С. Б.

34027 П. Способ удаления легких фракций из сополимера винилхлорида и винилиденхлорида с помощью алкилакрилата. Фишер, Роуленд (Stripping vinylidene-vinyl chloride copolymers with aid of alkyl acrylate and product. Fisher Thomas W., Ir. Rowland George P.) [The Firestone Tire &, Rubber Co.] Пат. США 2713568, 19.07.55

Для очистки от примеси мономеров кристаллич. сополимера, состоящего из 80—95 вес. % винилиденхлорида и 5—20 вес. % винилхлорида в указанный сополимер, степень полимеризации которого составляет 80—95%, вводят алкилакрилат и нагревают в соответствующих условиях при 25—60°. А. Ж.

34028 П. Сополимеры моно-2-алкениловых простых эфиров алифатических α-этиленовых карбоновых кислот. Тони (Interpolymers of mono-2-alkenyl ethers with esters of aliphatic alpha-ethylenic carboxylic acids. Tawney Pliny O.) [Dominion Rubber Co., Ltd]. Канад. пат. 502293, 11.05.54

Патентуются растворимые насыщ. сополимеры 0,25—6 молей эфира ф-лы $CH_2{=}CR'CH_2OR$ и 1 моля эфира ф-лы $R''CH=CR'''\,COOR$ (R' — H, галоид или алкил, R—алкил, циклоалкил, арил или аралкил; R'—H или COOR; R''' — H, Cl, CH_3 или CH_2COOR), в частности, сополимеры 0,25—6 молей алкил-2-алкенилового эфира (с концевой метиленовой группой в 2-алкениловом радикале) и 1 моля алкилового эфира акриловой к-ты, метилакрилата или диалкилового эфира α-этилендикарбоновой к-ты. Я. К.

34029 П. Способ получения продуктов сополимеризации. Д'Алельо (Verfahren zur Herstellung von Mischpolymerisationsprodukten. D'Alelio Gaetano Francis) [Allgemeine Elektricitäts-Ges.]. Пат. ФРГ 912400, 28.05.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 47, 10827 (нем.)]

Способ получения полимеров отличается тем, что совместной полимеризации подвергается смесь, состоящая из не менее чем одной алкидной смолы, не менее одного моноэфира одноосновной неорганич. или органич. к-ты (причем последняя не имеет фенольного характера и не содержит винильных групп) и ненасыщ. спирта, в особенности аллилового. Ненасыщ. алкидная смола может быть модифицированной. Напр., малеиновый ангидрид нагревается при 190° с диэтиленгликолем и полученный продукт сополимеризуется с аллиловым эфиром уксусной к-ты в присутствии перекиси бензоила при 85—90°. Сополимеры применяются для получения лаков, клеящих в-в и пластмасс для литья, шприцевания и прессования. С. Ш.

34030 П. Сухой способ производства водорастворимых производных сополимеров стирола и малеинового ангидрида. Боуэн (Dry process manufacture of water-soluble derivatives of styrene-maleic anhydride type heteropolymeres. Bowen Albert H.) [Monsanto Chemical Co.]. Канад. пат. 504153, 6.07.54

Тонкоизмельченный сополимер винилового соединения и алифатич. ненасыщ. α,β-дикарбоновой к-ты, ангидрида или полуэфира этой к-ты (или их смеси) обрабатывают в отсутствие органич. р-рителя и в присутствии $\leqslant$35 вес. % (от сополимера) воды едкой щелочью, NH_3, низшим алифатич. амином или морфолином до образования растворимого в воде продукта, причем кол-во воды должно быть достаточным для набухания сополимера, но без изменения его св-в и внешнего вида. Напр., тонкоизмельченный сополимер стирола и малеинового ангидрида обрабатывают CH_3NH_2 в присутствии 7—35 вес. % воды (от сополимера), причем кол-во воды не должно вызвать заметной агломерации частиц сополимера. Я. К.

34031 П. Сополимеризация стирола и высыхающих масел. Брадшоу, Эванс (Copolymerization of styrene and drying oils. Bradshaw Stanley Erwin, Evans Edward Michael) [Britisch Resin Product Ltd]. Пат. США 2698839, 4.01.55

Патентуется процесс сополимеризации при нагревании какого-либо производного стирола (напр., стирола, α-метилстирола и их, способных полимеризоваться, замещенных в ядре хлор-, метил- и этилпроизводных) с растительным высыхающим маслом в присутствии переносчика цепей, напр., четыреххлористого углерода, этилендихлорида, или тетрабромэтилена. С. Ш.

34032 П. Получение водорастворимых гетерополимеров. Боуэн (Manufacture of water-soluble heteropolymers. Bowen Albert H.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2712003, 28.06.55

Способ прямого получения водорастворимых полимеров состоит в том, что альдегид (CH_2O, CH_3CHO,

C_2H_5CHO или фурфурол) конденсируется с сухим порошкообразным сополимером малеинового ангидрида и стирола при $\sim 20°$ при интенсивном перемешивании. Исходный сополимер содержит радикалы, улучшающие растворимость, как, напр., — OH, — ONa, — OK,— OLi, — ONH_4,— NH_2 или —NHR, где R — алкил, содержащий 1—4 атома C или остаток морфолина. Эти радикалы находятся в сополимере в кол-ве $\geqslant 1$ на элементарное звено, причем кол-во азотсодержащих радикалов (—ONH_4,— NH_2 или —NHR, где R — алкил, содержащий 1—4 атома C) составляет $\geqslant 0{,}05$ на элементарное звено сополимера. Кол-во альдегида, взятого для р-ции, составляет 0,05—0,2 моля на каждое элементарное звено. Конечный продукт представляет собой сухой порошкообразный водорастворимый полимер, водн. дисперсии которого не обладают свойствами ньютоновской жидкости. А. Ж

34033 П. Усовершенствования в области получения сополимеров винилиденцианида. Ардис, Гилберт, Миллер Фолт (Perfectionnements relatifs à la préparation des copolymères de cyanure de vinylidène. Ardis Alan E., Gilbert Harry, Miller Floyd, Folt Vernon L.) [The B. F. Goodrich Co.]. Франц. пат. 1066017, 1.06.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 5, 982 (франц.)]

Сополимеризацию винилиденцианида с другим мономером осуществляют в присутствии перекисного инициатора или в присутствии этого инициатора и углеводородного р-рителя или разбавителя. В качестве другого мономера применяют олефин ф-лы $CH_2{=}C(R)—CH_3$ или $CH_2{=}C(R)—Ar$ (R—H или алкил; Ar— ароматич. радикал), виниловый или пропениловый эфир ароматич. монокарбоновой к-ты, алкилметакрилат, винилхлорид, винилиденхлорид или 2-хлорпропен, причем кол-во винилиденцианида в смеси таково, что при полимеризации образуется сополимер структуры $—M^1—M^2—(M^1—M^2)_x—M^1—M^2—$, где M^1— элементарное звено винилиденцианида, M^2— элементарное звено другого мономера, а x — любое число. Я. К.

34034 П. Способ получения комплексной эпоксидной смолы (Procédé de préparation d'une résine époxyde complexe) [Devoe & Raynolds Co., Inc.]. Швейц. пат. 287879, 1.06.53 [Chimia, 1953, **7**, № 10, 243 (франц.)]

n,n'-Диоксидифенилдиметилметан обрабатывают избытком эпихлоргидрина в присутствии едкой щелочи, к продукту р-ции добавляют определенное кол-во *n,n'*-диоксидифенилдиметилметана и нагревают. Я. К.

34035 П. Композиция, состоящая из глицидного полиэфира многоатомного фенола, метилолзамещенного 2-алкенилоксибензола и поливинилацеталя. Говард, Уиттенуайлер, Никлс (Composition containing glycidyl polyether of a polyhydric phenol, a methylol substituted 2-alkenyloxybenzene, and a polyvinyl acetal. Howard Harry W., Wittenwyler Clifford V., Nikles Otho L., Jr) [Shell Development Co.]. Пат. США 2713565, 19.07.55

Патентуется композиция, состоящая из простого эфира многоатомного фенола, имеющего$>$1 эпоксигруппы в молекуле, 2-алкенилоксибензола, содержащего 1—3 метилольных группы, соединенные с бензольным ядром в положении 2,4,6 и 0,2—3% поливинилацеталя. А. Ж.

34036 П. Способ ускорения образования высокополимерных эфиров и улучшение их свойств. Гриль, Кригер (Verfahren zur Beschleunigung der Bildung von hochpolymeren Estern sowie Verbesserung von deren Eigenschaften. Griehl Wolfgang, Krieger Heinrich). Пат. ГДР 753, 12.08.54

Ускоренный способ получения полиэфиров при нагревании гликолей и алифатич. или ароматич. дикарбоновых к-т (или их производных) отличается тем, что через реакционную массу пропускают под давлением при одновременном перемешивании тонкораспределенный инертный газ. Способ позволяет получать бесцветные полимеры. Так, напр., 100 *г* терефталевой к-ты и 200 *г* этиленгликоля нагревают до образования гомог. р-ра; после промывки водой и сушки образовавшегося мономерного гликольтерефталата его выдерживают 4 часа при 280° при пропускании тонкораспределенного тока N_2 и непрерывном перемешивании. N_2 выпускают в атмосферу через редукционный вентиль под давл. 0,05 *ати*. Полученный по этому способу полимер совершенно бесцветен, имеет т. пл. 254—256° и образует волокна, хорошо вытягивающиеся на холоду. Л. П.

34037 П. Ацетонформальдегидные смолы. Шримпе (Acetone-formaldehyde resins. Schrimpe Conrad F.) [Bakelite Co. (Canada) Ltd]. Канад. пат. 503408, 1.06.54

Патентуются продукты конденсации ацетона с CH_2O, содержащие непрореагировавший CH_2O и избыток метилольных групп, и модифицированные органич. соединением с активным атомом H, напр., одноатомным фенолом или новолачной фенолформальдегидной смолой. Способ модифицирования указанных продуктов состоит в добавлении к ним соединения с активным атомом H и проведении р-ции между этим соединением, CH_2O и CH_2OH-группами смолы. Я. К.

34038 П. Способ получения высокомолекулярных продуктов. Дитцель, Вейгенд (Verfahren zur Herstellung hochmolekularer Kondensationsprodukte. Dietzel Ewald, Weigend Bruno) [Bruno Weigend und als Eigentum des Volkes. VEB Deutsche Hydrierwerk Rodleben]. Пат. ГДР 8039, 8.10.54

Способ получения высокомолекулярных каучуко- или смолоподобных продуктов конденсации отличается тем, что натуральные смолы, жиры или кубовые остатки от перегонки жирных к-т нагревают при т-ре $>$180° с фенолами (напр., из фракций каменноугольного дегтя), кипящими выше 225°. Так, напр., 85 вес. ч. канифоли (кислотное число 114,4; т. кип. 79—80°) и 15 вес. ч. фенола из среднего масла буроугольного дегтя (т. кип. 275—300°) сплавляют и выдерживают 1 час при 240° в открытом сосуде. Полученная смола имеет т. пл. 114° и кислотное число 92,4 и хорошо растворима в спиртах и хлорированных углеводородах. Л. П.

34039 П. Неволокнистый целлюлозный материал и способ его обработки. Вуд, Сьюэн (Non-fibrous cellulosic material and process of treating same. Wood W. M., Suen T. J.) [American Cyanamid Co.]. Англ. пат. 706484, 31.03.54 [Plastics, 1954, **19**, № 204, 244 (англ.)]

Для повышения гидрофобности целлюлозной пленки одну или обе стороны ее пропитывают модифицированной водорастворимой мочевиноформальдегидной смолой, вводят пластификатор, высушивают (смола при этом частично полимеризуется) и покрывают гидрофобным слоем. Я. К.

34040 П. Способ полировки отвержденных продуктов конденсации мочевины и формальдегида. Фогель (Verfahren zum Polieren von ausgehärteten Harnstoff - Formaldehyd - Kondensationsprodukten. Vogel Reinhard Ernst) [Aug. Elhardt Söhne K. G.] Пат. ФРГ 883642, 20.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 3, 663 (нем.)]

Для полировки отвержденных продуктов конденсации мочевины (и тиомочевины) с CH_2O последние обрабатываются р-рами гипохлоритов щел. металлов при 15—70° и pH$\geqslant$7,6. А. Ж.

34041 П. Способ получения полиамидов. Людевиг (Verfahren zur Herstellung von Polyamiden. Ludewig Hermann). Пат. ГДР 4743, 26.02.54

Для получения полиамидов (I) р-цию конденсации проводят в присутствии способных ацилироваться в-в (напр., фенолов или подобных соединений), и образовавшийся I до или после формования обрабатывают моно- или полиизоцианатами. Напр., 100 ч. ε-капролактама и 5 ч. *м*-крезола нагревают в отсутствие кислорода 16 час. при 250° и полученный I с т. пл. 205° в виде крупки обрабатывают в течение 15 мин. гексаметилендиизоцианатом при 150°. После центрифугирования и промывки ацетоном I имеет т. пл. 250° и не снижает т-ру плавления при повторных переплавках. При использовании вместо *м*-крезола пирокатехина или α-нафтола т-ра плавления полученного I составляет в исходном состоянии 205°, а после обработки диизоцианатом повышается до 225—230° или 235—240°. А. Ж.

34042 П. Полиоксамиды 3-алкоксигексаметилендиаминов. Стаматов (Polyoxamides of 3-alkoxyhexamethylenediamines. Stamatoff Gelu S.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2704282, 15.03.55

Полимеры образуются при р-ции между 3-метокси-, 3-этокси- или 3-изобутоксигексаметилендиамином и диалкилоксалатом, содержащим 1—4 атома С в алкильной группе при т-ре от —7 до +150° в присутствии инертного органич. разбавителя. Продукт р-ции имеет характеристич. вязкость 0,25—0,50. После выделения из реакционной смеси полимер нагревают в расплавленном состоянии в атмосфере, не содержащей O_2, ниже т-ры разложения до тех пор, пока характеристич. вязкость полимера не достигнет значений 0,9—1,4. Я. К.

34043 П. Растворение синтетических линейных полиамидов и регенерация их из растворов (Dissolving of synthetic linear polyamides and recovering them from solution) [Polymer Corp.]. Англ. пат. 690936, 29.04.53 [J. Text. Inst., 1954, 45, № 4, A 222 (англ.)]

Патентуется процесс растворения синтетич. линейного полиамида, напр. найлона, с применением вместо фенола или сильных минер. к-т смеси из 5—75 об. % воды и 25—95 об. % одного или нескольких насыщ. одноатомных алифатич. спиртов, имеющих 1—5 атомов С. Полиамид и р-ритель нагреваются под давлением выше т-ры кипения растворителя. С. Ш.

34044 П. Способ получения пленок из полиамидов. Мёллер (Verfahren zur Herstellung von Folien, Filmen, Bändern u. dgl. aus Polyamiden. Möller Paul) [VEB Filmfabrik Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 4755, 14.10.54

Для отливки пленок из р-ров полиамидов в р-р вводят природные или синтетич. воска. Напр., к р-ру 52,5 *кг* полиамида (из 60 ч. соли адипиновой к-ты и гексаметилендиамина и 40 ч. ε-капролактама) в 180 *л* смеси воды и спирта (1 : 4) добавляют р-р 250 *г* японского воска в 4 *л* хлороформа, перемешивают при 65° и из теплого р-ра с помощью поливочной машины отливают пленку на медной бесконечной ленте. Пленка по высыхании легко отделяется от подложки. А. Ж.

34045 П. Способ получения полиэфирамидов. Крист (Verfahren zur Herstellung von Polyesteramiden. Christ Robert Edward) [VEB Filmfabrik Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 8677, 22.11.54

Способ получения полиэфирамидов отличается тем, что аминоспирты, содержащие незамещ. аминогруппу, обрабатываются при 150—250° двуосновными к-тами при необходимости в присутствии гликолей, до тех пор, пока характеристич. вязкость образующегося полимера достигнет значений ⩾0,3. В качестве исходных продуктов используются α,ω-аминоалканолы (1,3-аминопропанол; 1,4 -аминобутанол и т. п.), аминоспирт ф-лы *n*-$H_2NCH_2C_6H_4CH_2OH$ или аминоспирты ф-лы $HO(CH_2)_xC(R')(R'')(CH_2)_yNH_2$, где x и y — целые числа, R′ — углеводородный радикал и R″ — Н или углеводородный радикал. В качестве кислотного компонента используются двуосновные к-ты (терефталевая, малоновая и глутаровая), тиодипропионовая к-та, оксикислоты (ω-оксикапроновая или ω-оксимиристиновая) или аминокислоты (ε-аминокапроновая, 9-аминононановая или 12-аминостеариновая). В качестве гликолей применимы гликоль, триметиленгликоль, диэтиленгликоль, тиодигликоль или гликоль ф-лы *n*-$HOCH_2 \cdot C_6H_4CH_2OH$. Компоненты берутся в эквивалентных кол-вах, причем кол-во аминоспирта составляет ⩾5 мол.% (обычно 10—50 мол.%) от кол-ва всех составляющих. Напр., смесь (в ч.) 274,8 этаноламина, 657,4 адипиновой к-ты и 100 воды нагревают при 170° 2 часа при атмосферном давлении и 36 час. при 2 *мм* рт. ст. Образующийся полимер имеет большой мол. вес и т. размягч. ~68°. А. Ж.

34046 П. Способ получения искусственных смол. Цервек, Тескен (Verfahren zur Herstellung von Kunstharzen. Zerweck Werner, Tösken Otto) [Cassella Farbwerke Mainkur A. -G.]. Пат. ФРГ 916468, 12.08.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 6, 1391 (нем.)]

Способ получения искусств. легкоплавких смол отличается тем, что алифатич. амины, содержащие ⩾3 основных атомов N, которые могут быть частично заменены OH-группами, конденсируют с многоосновными карбоновыми к-тами или их производными в таком соотношении, чтобы на одну COOH-группу приходилась одна NH_2- или OH-группа. К исходной реакционной смеси могут быть добавлены другие соединения, реагирующие с к-тами, а также одноосновные к-ты, и, кроме того, высыхающие или невысыхающие масла. В качестве компонентов р-ции применяются диэтилентриамин, фталевый ангидрид, янтарная к-та и адипиновая к-та. Л. П.

34047 П. Способ получения азотсодержащих продуктов поликонденсации. Маурер (Verfahren zur Herstellung stickstoffhaltiger Polykondensationsprodukte. Maurer Kurt) [VEB Filmfabrik Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 5480, 8.10.54

Способ получения азотсодержащих продуктов поликонденсации отличается тем, что 2 моля эфира аминокарбоновых к-т обрабатывают 1 молем диальдегида в присутствии или отсутствии р-рителя и полученные продукты дополнительно конденсируют. Так, напр., 5,5 *г* этилового эфира глицина в 25 *мл* спирта добавляют при охлаждении к 1,5 *г* полимерного глиоксаля в 25 *мл* спирта; через 12 час. отфильтровывают от небольшого кол-ва кристаллов и осаждают водой; отделившееся масло сушат в вакууме (100°, 20 *мм*. рт. ст.). Вязкость масла сильно нарастает и при дальнейшем нагревании в вакууме оно превращается в твердую массу. В нагретом состоянии продукт можно формовать в изделия и нити. После выдерживания в вакууме т-ра размягчения полимера повышается и составляет 210° после 24 час. выдержки при 200° и 4 *мм* рт. ст. Л. П.

34048 П. Способ получения линейных высокополимеров с амидными группами в цепи. Шлак, Леман (Verfahren zur Herstellung von linearen Hochpolymeren mit Amidgruppen in der Kette. Schlack Paul, Lehmann Wolfgang) [VEB Filmfabrik Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 5384, 15.10.54

Способ получения линейных высокополимеров с амидными группами в цепи отличается тем, что исходные в-ва (дифункциональные гидроксил- или карбоксил-

содержащие соединения и диизоцианаты), по крайней мере частично, содержат остатки галоидангидридов карбаминовой к-ты (группы $-C(=O)Cl$), связанные с вторичным атомом N. Напр., 3 моля 1,4-бутандиола и 1 моль 3-метил-1,6-гександиола растворяют в двойном кол-ве смеси анизола и N-метил-α-пирролидона (1 : 1), добавляют 3 моля 1,6-гександиизоцианата и нагревают при 150°. Затем в смесь вводят 1 моль хлорангидрида дициклогексиламин-4,4'-диизоцианат-N-карбоновой к-ты и заканчивают р-цию при 130° в течение 1 часа. Охлажденный продукт осаждают и промывают ацетоном. Получаемые полимеры легко реагируют с органич. аминами с образованием продуктов, которые могут использоваться для получения волокна, легко окрашиваемого кислотными красителями или в качестве анионообменных смол. Л. П.

34049 П. Способ получения полуэластичных пеноматериалов. Мюллер, Хоппе (Verfahren zur Herstellung von halbelastischen Schaumstoffen. Müller Erwin, Hoppe Peter) [Farbenfabriken Bayer A-G.]. Пат. ФРГ 897014, 16.11.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 19, 4279—4280 (нем.)]

Линейные сложные полиэфиры с мол. в. <1000, напр. эфиры гликоля и адипиновой или янтарной к-ты, обрабатывают диизоцианатом (в избытке против кол-ва, необходимого для связывания концевых групп) и продукты р-ции обрабатывают водой. Я. К.

34050 П. Способ производства формованных продуктов. Штегер (Procédé de fabrication de produits formés. Staeger Reinhard). Швейц. пат. 287567, 1.04.53 [Chimia, 1953, **7**, № 10, 242 (франц.)]

Смесь из термопластичной смолы и полиизоцианата или полиизотиоцианата обрабатывается в прессформе химич. агентом. Я. К.

34051 П. Эмульсия для разъема литейных форм. Хоммел, Керри (Formtrennmittel-Emulsion. Hommel Maurice Charles, Currie Chester Carlyle) [Dow Corning Corporation]. Пат. ФРГ 927891, 20.05.55 [Giesserei, 1955, **42**, № 12, 327 (нем.)]

Эмульсия применяется при литье по способу Кронинга и состоит из 1—75 вес.% жидких полиорганосилоксанов, 1—6 вес. % эмульгаторов, 2—20 вес. % тонкоизмельченной SiO_2 и 20—90 вес. % воды. 567 *г* олеиновой к-ты смешивают в смесителе с 8050 *г* жидкого диметилсилоксана, смесь разбавляют отдельно приготовленным р-ром 113 *г* Na-соли сульфокислот алкилированных ароматич. полиэфиров и 397 *г* морфолина в 2267 *г* воды и продолжают перемешивание до получения однородной пасты, которую пропускают через колл. мельницу. Одновременно тщательно смешивают 1020 *г* аэрогеля SiO_2 с 10487 *г* воды, смесь вводят при энергичном перемешивании в содержащую полисилоксан пасту и снова пропускают через колл. мельницу. Полученная таким образом эмульсия состоит (в %) из: 35,5 жидкого диметилсилоксана, 4,5 аэрогеля SiO_2, 2,5 олеиновой к-ты, 0,75 морфолина, 0,5 Na-соли сульфокислот алкилированных ароматич. полиэфиров и 56,25 воды. Эмульсия не дает никаких отложений на модели даже после месячного использования последней. Я. К.

34052 П. Полимерные полисульфиды, содержащие простые эфирные группы. Сигнайго (Polymer polysulfides containing ether groups. Signaigo Frank K.) [United States of America as represented by the Secretary of the Navy]. Пат. США 2685574, 3.08.54

Патентуется полиэтиленполисульфид с элементарными звеньями ф-лы $[-CH_2CH(CH_2OC_2H_5)S_n-]_x$, где n — небольшое целое число >1, а x — целое число >1. Я. К.

34053 П. Растворители, пластификаторы и агенты желатинизации. Рихе, Кох (Lösungs-, Weichmachungs-und Gelatinierungsmittel. Rieche Alfred, Koch Kurt) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 4260, 8.10.54

Патентуются в качестве р-рителей, пластификаторов и агентов желатинизации тетрагидрофурфурилалкиловые эфиры с конечными оксигруппами, этерифицированными спиртами или к-тами. Эти в-ва имеют ф-лу $\overline{OCH_2CH_2CH_2\,CH}CH_2O\,[(CH_2)_xO]_yR$ (R — алкил, арил, аралкил или гетероциклич. углеводородный радикал, или же алифатич., ароматич. или алифатич.-ароматич. ацильная группа, а x и y — целые числа) и могут быть получены обычными способами, напр., при взаимодействии 4,4'-дихлорбутилового эфира с Na-производными тетрагидрофурфурилового спирта или при р-ции окиси этилена с тетрагидрофурфуриловым спиртом с последующей этерификацией образовавшихся моно- и полиэтиленгликольтетрагидрофурфуриловых эфиров. Продукты представляют бесцветные, нерастворимые в воде масла с т. кип. 200—230°/8 *мм*, совместимые с р-рителями, пластификаторами и синтетич. смолами и обладают хорошей свето- и морозостойкостью. Напр., пленка из ацетата целлюлозы, содержащая 50 вес. % (4,4'-дитетрагидрофурфурил)-дибутилового эфира, после 18-дневного хранения при комнатной т-ре обладает сопротивлением разрыву 389 *кГ/см²* при удлинении 5%; после 10-дневного старения при 60—70° сопротивление разрыву равнялось 507 *кГ/см²* при удлинении 8%. Приведены также свойства пленок из поливинилхлорида и нитроцеллюлозы, содержащих указанные пластификаторы. Я. К.

34054 П. Способ получения галоидсодержащих пластификаторов. Вагнер (Verfahren zur Herstellung von halogenhaltigen Weichmachern. Wagner Hans) [Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 911974, 24.05. 54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 47, 10826 (нем.)]

Пластификаторы для галоидсодержащих пластиков, напр. поливинилхлорида, поливинилиденхлорида, хлоркаучука и галоидсодержащих сополимеров, получаются при взаимодействии галоидсодержащих альдегидов и многоатомных спиртов. При необходимости полученные пластификаторы обрабатываются небольшими кол-вами кислородсодержащих гетероциклов с тремя и большим кол-вом звеньев в цикле. Напр., 560 *г* акролеина хлорируют хлором при 10—15°, после чего прибавляют 700 *г* пентаэритрита и 700 *г* бензола, перемешивают 6—8 час. при 25—30° и после отгонки р-рителя получают вязкую жидкость, содержащую 35,5% Cl. Аналогично 350 *г* масляного альдегида хлорируют при 100—105 °, непрореагировавшие компоненты отгоняют, а остаток обрабатывают 300 *г* пентаэритрита при 100—120°. Обезвожен. продукт р-ции представляет собой вязкую жидкость, содержащую 39,5% Cl. М. А.

34055 П. Пластификаторы и желатинирующие вещества для азотсодержащих линейных продуктов поликонденсации. Тиниус, Кех (Weichmachungs- und Gelatinierungsmittel für stickstoffhaltige linearpolykondensationsprodukte. Thinius Kurt, Kech Hermann) [VEB Film- und Chemiefaserwerk Agfa Wolfen]. Пат. ГДР 5017, 15.09.54

В качестве мягчителей и желатинирующих в-в для азотсодержащих линейных продуктов поликонденсации применяются продукты конденсации хлораля с уретанами, эфирами оксаминовой к-ты или с эфирами полуамидов двуосновных к-т ф-лы: $CCl_3-CH(OH)-NH-CO-(CH_2)_n-(CO)_m-O-R$, где $m = 0$ или 1, если $n = 0$, и $m = 1$, если $n > 1$; R — алифатич., циклич. или гетероциклич. радикал. Эти пластификато-

ры нерастворимы или мало растворимы в воде, бзл. или бензине. Мягчители можно вводить в расплавленные (или растворенные) полиамиды или полиуретаны Напр., 20%-ный р-р смешанного полиамида (из гексаметилендиаминадипината и капролактама) в смеси этиленхлоргидрина, метиленхлорида и метанола смешивают с 25% (считая на полиамид) хлоральэтилуретана: (CCl_3 — CHOH — NH — COO — C_2H_5, т. пл. 105°). Р-р (если требуется, после введения пигментов) наносят на любого рода подкладку, получая искусств. кожу, эластичную до —15°. М. Л.

34056 П. Пластификаторы, желатинирующие вещества и агенты набухания. Х е н т р и х, Э н д р е с, Х ё л л е р е р (Quellungs-, Gelatinierungs- und Weichmachungsmittel. H e n t r i c h W i n f r i e d, E n d r e s R u d o l f, H ö l l e r e r H a n n s) [DEHYDAG Deutsche Hydrierwerke, G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 913821, 21.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № **1**, 227—228 (нем.)]

Для набухания, желатинизации и пластификации природных или искусств. смол применяются сульфамиды ф-лы $R^1SO_2N(R^2)R^3$, где R^1— полностью гидрированный двух- или многоядерный (может быть также галоидированный) радикал, содержащий не менее 10 атомов С, а R^2 и R^3— одинаковые или различные углеводородные радикалы или атом Н, как напр. *н*-бутиламид хлордекагидронафталинсульфокислоты и ксилидид дициклогексансульфокислоты. Продукты применимы для фенопластов, аминопластов, полистирола, поливинилхлорида, поливинилацеталей, полиакрилатов, синтетич. каучука, полиолефинов, полиамидов, полиуретанов и полимочевин. М. А.

34057 П. Способ окраски термопластичных материалов. Г а к о н (Procédé de coloration de matières thermoplastiques. G a c o n R o b e r t) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de St-Gobain, Chauny et Cirey]. Франц. пат. 1041173, 21.10.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 35, 7995 (нем.)]

Окраска термопластичных материалов производится с помощью добавления к термопласту конц. смеси красящего в-ва и полимера или смеси полимеров, т-ра размягчения которых ниже, чем у смолы, подлежащей окраске. Для окраски поливинилхлорида берется смесь красящего в-ва с полимерами винилхлорида с меньшей степенью полимеризации, хлорированным поливинилхлоридом или сополимером винилхлорида с винилацетатом, винилиденхлоридом, метил- или этилмалеинатом или фумаратом. Напр., 32 ч. сополимера винилхлорида с винилацетатом (85 : 15) с мол. в. 20 000 вальцуют 10 мин. при 80—90° с 8 ч. дибутилфталата и 60 ч. красного азокрасителя с добавкой 2 ч. смазки. Полученные пластины толщиной 1 *мм* измельчают и порошком пудрят зерна поливинилхлорида, из которого на червячном прессе изготавливают равномерно окрашенные трубы. К. П.

34058 П. Усовершенствованный способ стабилизации полимеров, содержащих винилхлорид или винилиденхлорид (Procédé perfectionné de stabilisation de polymères contenant du chlorure de vinyle ou du chlorure de vinylidène) [The Dow Chemical Co.]. Франц. пат. 1066089, 2.06.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 5, 982 (франц.)]

Тонкоизмельченный свежеприготовленный полимер, содержащий не менее 1% винилхлорида или винилиденхлорида, смачивают подкисленным водн. р-ром (pH 3,5—5) стабилизатора (щел. пирофосфаты, ортофосфаты или фосфиты щел. металла) в таком кол-ве, чтобы после отделения подкисленного р-ра в полимере оставалось 0,05—2 вес. % стабилизатора. Стабилизированный полимер высушивают. Я. К.

34059 П. Пластическая композиция (Plastic composition) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 725289, 2.03.55 [Rubber J., 1955, **128**, № 19, 604 (англ.)]

Пластическая композиция с высоким ударным изгибом представляет собой однородную смесь из полистирола, смолообразного сополимера, содержащего в основном стирол и мало бутадиена и резинообразного сополимера, имеющего высокое содержание бутадиена и низкое содержание стирола. Полученный материал имеет также высокие физ. свойства, напр., прочность на разрыв и модуль нагиба. С. Ш.

34060 П. Невоспламеняющиеся формовочные композиции и способ их получения. М а к - К е р д и, К и н (Nonflammable molding compositions and method of making same. M c C u r d y J o h n L., K i n L e o) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2676946, 27.04.54

Композиции содержат: ⩾80 вес. % термопластичного полимера, содержащего ⩾50 вес. % химически связанных одного или нескольких соединений ф-лы ArC(R)= = CH_2(Ar — углеводородный или галоидоуглеводородный радикал бензольного ряда; R — H или CH_3); 3—10 вес. % одного или нескольких полигалоидированных алкилароматич. углеводородов бензольного ряда с 8—10 атомами С в молекуле, в каждом алкильном радикале которых по меньшей мере 2 атома Н (но не все) замещены на Br; 0,2—2 вес. % стабилизатора для органич. бромида. Я. К.

34061 П. Способ производства изделий из пресспорошка, содержащего набухающий на холоду крахмал. Л о л к е м а, М е р (Process for the production of moulded articles from materials containing cold-swelling starch. L o l k e m a J a n, M e e r W i l l e m A. v a n d e r) [N. V.: W. A. Scholten's Chemische Fabrieken]. Канад. пат. 505664, 7.09.54

Пресспорошок содержит тонкий порошкообразный, набухающий на холоду крахмал, формальдегид и наполнитель из числа обычно применяемых при изготовлении пресспорошков. Порошок может также содержать компоненты синтетич. смол., как напр. фенол, мочевину и меламин, и, вместо формальдегида, в-ва, выделяющие формальдегид. Н. Б.

34062 П. Усовершенствование фрикционных прокладок для тормозов автомобилей (Perfectonnement aux garnitures de friction notamment pour freins de voiture automobiles) [Régie Nationale des Usines Renault]. Франц. пат. 1046199, 3.12.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 11, 2503 (нем.)]

Для изготовления тормозных накладок смесь (в ч.) 12—20 связующего, 55—65 коротковолокнистого асбеста, 15—20 порошка, обеспечивающего фрикцию, 1—2 гексаметилентетрамина и 5 различных наполнителей обрабатывается на червячном прессе, сушится, прессуется и отверждается. В качестве связующего используется продукт конденсации смеси (в *г*): 125 фенола, 44 формалина, 18 NH_3 (18° Bé), 100 полимеризованного оитикового масла и 40 тунгового масла. Б. К.

34063 П. Способ получения пробок (Verfahren zum Herstellen von Kronenkorken) [Bander-Werke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 888613, 3.09.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 11, 2513 (нем.)]

Пробковая мелочь впрессовывается в запорный капсуль, для образования уплотняющей прокладки, вместе с термопластичным связующим, нагревается под давлением до размягчения связующего и затем охлаждается до его застывания. После снятия давления частицы пробки расширяются. Н. Р.

34064 П. Получение тонкостенных открытых формованных деталей из термопластичного материала. Р о т н е р (Verfahren zur Herstellung von verhältnismäßig dünnwandigen, offenen Formteilen aus thermoplastischem Kunststoff. R o t t n e r E m i l) [Farb-

werke Hoechst' vormals' Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 880065, 18.06.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 47, 10825 (нем.)]

Гладкая полированная металлич. поверхность сердечника, соответствующего получаемой формованной детали, приводится на некоторое время в соприкосновение при повышенной т-ре (150—200°) с измельченным твердым (желательно находящимся в порошкообразном состоянии) термопластом, способным после расплавления образовывать пленку. Напр., сердечник погружают в порошок и, после достижения желаемой толщины изделия, отделяют образовавшуюся на поверхности сердечника деталь, которая в случае необходимости подвергается затем механич. обработке. С. Ш.

34065 П. Способ изготовления намоточных трубчатых изделий из бумаги и фенольной смолы. Страка (Method of making rolled phenolic resin-bonded paper tubing. Straka Cyril J.) [Westinghouse Electric Corp.]. Пат. США 2711982, 28.06.55

При изготовлении наматыванием трубчатых изделий листы бумаги пропитываются фенольным лаком с вязкостью 200—400 *спуаз*, после пропитки лак снимается с одной стороны бумаги, которая после этого нагревается для удаления органич. р-рителя и воды, а также для перевода фенольной смолы в стадию В. Лак, применяемый для пропитки, представляет из себя смесь 30—70 вес. % фенольной смолы, растворенной в летучем органич. р-рителе и образующей р-р с вязкостью 200—350 *спуаз* и 70—30 вес. % фенольной смолы, растворенной в воде, р-р которой имеет вязкость 200—500 *спуаз*. Кол-во сухой смолы в смеси составляет >40%. Вес нанесенной на бумагу смолы равняется 100—150 вес. % от бумаги. Подсушенная бумага наматывается на оправку стороной, с которой удалена смола, и оправка с намотанной заготовкой нагревается для склейки слоев бумаги и перевода смолы в неплавкое, нерастворимое состояние. Трубчатое изделие, снятое с оправки, имеет уд. в. 1,3. Б. К.

34066 П. Способ изготовления слоистого материала с большим удлинением на основе трикотажных тканей. Плансон, Симан (Method of making a highly stretchable laminated knitted fabric. Plansoen Louis M., Seaman Ernest M.) [The Federal Leather Co.]. Пат. США 2706699 19.04.55

При произ-ве слоистого материала, обладающего большим удлинением без расслаивания и растрескивания, на одну из поверхностей трикотажной ткани по всей ее ширине при движении наносится покрытие из р-ра пластифицированной виниловой смолы в метилэтилкетоне. Кол-во р-ра для покрытия берется таким, чтобы пенетрация смолы через ткань была минимальной. Таким же р-ром виниловой смолы покрывается одна сторона пленки из термопластичной смолы (сополимера винилхлорида и винилиденхлорида или поливинилхлорида). Применяемая пленка имеет толщину 0,1—0,75 *мм*. Листы ткани и пленки с покрытиями пропускаются через два валка, один из которых металлич., а другой резиновый. Благодаря упругости резинового валика создаётся давление, достаточное для прочного соединения пленки и ткани. Нагретый металлич. валик вызывает неполное удаление р-рителя. При дальнейшем движении слоистый материал из трикотажной ткани и пленки движется вдоль нагретого барабана при т-ре 137,5—155°; при этом удаляется р-ритель и покрытие пропитывает ткань. Б. К.

34067 П. Способ производства тисненой войлочной основы для покрытия пола. Хейзелтайн, Гелзенлихтер (Method of making printed felt base floor coverings. Hazeltine James E., Jr., Gelzenlichter Harriet A.) [Armstrong Cork Co.]. Пат. США 2705683, 5.04.55

Для произ-ва тисненой войлочной основы на пропитанную асфальтом войлочную пластину накладывают покрытие из экстракционного эфирного масла, и затем склеивающий слой из 20—50% связующего и 80—50% инертного наполнителя. Связующее содержит 25—80% в-ва, придающего клейкость (сополимер акрилонитрила и бутадиена, изобутилена с изопреном или полихлоропрен), и 75—20% усилителя (поливинилхлорид или сополимер винилхлорида с винилацетатом или винилиденхлоридом, полистирол или сополимер стирола с бутадиеном). На склеивающий слой наносят декоративную пленку из виниловой смолы и расплавляют ее. На пропитанный войлок до нанесения слоя экстракционного эфирного масла наносят шлихтовку из сополимера бутадиена со стиролом, что предотвращает образование пузырей в декоративной пленке при плавлении при 138—172°. М. Л.

34068 П. Производство тисненых покрытий для пола. Хейзелтайн (Production of printed floor coverings. Hezeltine James E., Jr.] [Armstrong Cork Co.]. Пат. США 2705684, 5.04.55

Для произ-ва тисненой войлочной основы для покрытия пола на водоупорную войлочную пластину наносят покрытие, поверх которого накладывают пленку, содержащую ≥25 вес.% пластификатора для виниловой смолы, и затем тисненый декоративный поверхностный слой из пластифицированной виниловой смолы, который сплавляют с подложкой при повышенной т-ре. М. Л.

34069 П. Способ тиснения и окрашивания поливиниловых материалов. Хогг, Грей (Method of embossing and colouring polyvinyl materials. Hogg W. H., Gray T. E. H.) [Dunlop Rubber Co., Ltd.]. Англ. пат. 710085, 9.06.54 [India-Rubber J., 1954, **127**, № 5, 27 (англ.)]

Окрашенные и тисненые поливиниловые материалы получаются при наложении листа из винилового полимера (размягчающегося при низкой т-ре и содержащего диспергированные красящие в-ва) на поливиниловый материал с последующим горячим штампованием листов. Окрашенный лист при этом сплавляется с основным материалом. Б. К.

34070 П. Способ производства губчатых или пенистых материалов; композиции, применяемые в качестве сырья; пеноматериалы, полученные по этому способу. Парри, Блэкберн (Procédé de fabrication de produits spongieux ou mousse, compositions employées comme matiéres premiéres dans ledit procédé et produits mousse fabriqués au moyen du procédé. Parry Harvey, Blackburn Bille O.) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Франц. пат. 1068780, 30.06.54 [Chimie et industrie, 1955, **73** № 1, 112 (франц.)]

Исходная композиция для произ-ва пеноматериалов состоит из эпоксилированного конденсата (производного многоатомного фенола) со средним числом эпоксидных групп в молекуле от 1 до 2, к которому добавляют некоторое кол-во порообразователя. Я. К.

34071 П. Способ производства пенопластов (Methods of manufacturing cellular products) [Equipement Menager et Industries E. M. I.]. Англ. пат. 716424, 6.10.54 [Rubber Abstrs, 1955, **33**, № 1, 25—26 (англ.)]

Материал, имеющий многогранную ячеистую структуру, получается вспениванием синтетич. смолы с помощью газа, выделяющегося из в-ва, диспергированного в набухшей смоле. Способ отличается тем, что две (или более) композиции, каждая из которых представляет дисперсию в инертном переносчике в-ва, способного реагировать с образованием газа, смешиваются между собой. Напр. 50 *г* $NaNO_2$ растворяют в 90 *г* смеси 2 ч. воды и 1 ч. спирта; р-р смешивают в смесителе с 200 *г* порошкообразного поливинилхлорида, после чего смесь три раза пропускают через валки, устано-

вленные с миним. зазором. 50 г сернокислого аммония растворяют в 70 г 0,1 %-ного водн. р-ра мыла смешивают с 200 ч. поливинилхлорида и обрабатывают подобным образом. Равные весовые кол-ва полученных композиций перемешивают с пластификатором (дибутилфталатом) и вспенивают по методу, описанному в англ. пат. 652696 и 660358. Б. К.

34072 П. **Усовершенствования в области полупроницаемых мембран.** Хукуэй, Таунсенд (Pefectionnements aux membranes semiperméables. Hookway Harry T., Townsend Roger) [National Research Development Corp., Soc. An.]. Франц. пат. 1072534, 14.09.54 [Génie chim., 1955, 73, № 3, 82 (франц.)]

Полупроницаемые мембраны из пленки поливинилового спирта, предназначенные для применения в неводн. р-рителях, получают путем набухания пленки в воде до тех пор, пока поры начнут значительно уменьшаться, и скорость падения проницаемости станет возрастать, но не до полного прекращения проницаемости. После этого пленку кондиционируют применительно к р-рителю, в котором она должна работать. Я. К.

34073 П. **Способ получения нерастворимых в воде продуктов сульфирования синтетических полимеров.** Д'Алельо (Verfahren zur Herstellung von synthetischen, polymeren, wasserunlöslichen Sulfonierungsprodukten. D'Alelio Gaefano F. D.) [General Electric Co.] Пат. ФРГ 915267, 19.07.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 8, 1854 (нем.)]

Отличие предлагаемого способа состоит в том, что поливинилароматич. соединение, напр., дивинилбензол (или его сополимер с моновинилароматич. соединением, напр.стиролом, винилнафталином или винилэтилбензолом), сульфируется, напр., хлорсульфоновой к-той. Конечный продукт в виде к-ты или соли нерастворим в воде и особенно пригоден для адсорбции катионов. М. А.

34074 П. **Холин-карбоксилатные катионообменные смолы.** Кунин, Ротман (Choline carboxylate cationexchange resins. Kunin Robert, Rothman Sidney) [Rohm and Haas Co.]. Пат. США 2677670, 4.05.54

Патентуется карбоксилсодержащая катионообменная смола, функциональные группы которой находятся в форме триметилоксиэтиламмонийкарбоксилатных групп. С. Б.

34075 П. **Получение продуктов конденсации** (Production of condensation products) [Directie van de Staatsmijnen in Limburg]. Англ. пат. 702099, 6.01.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 5, 624—625 (англ.)]

Пиридиновое основание нагревают при 40—90° (предпочтительно 50—60°) с 0,25—0,5 ч. хлорированного каучука (62—68% Cl) и продукт р-ции нагревают затем при т-ре>90° (предпочтительно 100—140°) до полного удаления HCl, после чего его измельчают и промывают крепкой водн. щелочью; продукт обладает анионообменными свойствами. Так, смесь хлорированного каучука (63% Cl) и 2,5 ч. пиридинового основания (т. кип. 140—160°) нагревают сначала 20 час. при 50—60°, потом 48 час. при 105° и 24 час. при 120°; полученную твердую черную смолу измельчают, промывают водой, отсеивают частицы дисперсностью 0,4—1 *мм* и получают 0,8 ч. продукта дисперсностью 0,3 *мм*, который после промывки щелоком обладает анионообменной способностью 550 *мг-экв/л* по отношению к 0,01 н. HCl при соотношении 5—10 объемов р-ра на 1 объем смолы. Я. К.

34076 П. **Склеивание листов из виниловой смолы.** Симор (Bonding vinyl resin sheet material. Seymour M.) [B. B. Chemical Co. Ltd.]. Англ. пат. 706193, 24.03.54 [Rubber Abstrs, 1954, 32, № 7, 321 (англ.)]

Тонкий эластичный лист из виниловой смолы покрывается с одной стороны нелипнущим клеем, состоящим из сополимера бутадиена и акрилонитрила и ускорителя отверждения. Для предупреждения скручивания, лист с нанесенным клеем помещается между двумя плотными листами, из полиэтилена или бумаги с гладкой поверхностью, которые могут быть легко удалены. Листы из виниловой смолы могут быть получены путем непосредственного нанесения на бумагу жидкости, содержащей смолу. Т. Ф.

34077 П. **Способ разбавления и наполнения фенолформальдегидных и крезолформальдегидных клеев без ухудшения их адгезионных свойств и водостойкости.** Перкитный (Sposób rozcieńczania i wypełniania klejów fenolowo-formaldehydowych i krezolowo-formaldehydowych bez obniżania ich siły wiążącej i wodoodporności. Perkitny Tadeusz) [Instytut Badawczy Leśnictwa]. Польск. пат. 35472, 30.04.53

Способ разбавления и наполнения фенолформальдегидных и крезолформальдегидных клеев без ухудшения их адгезионных свойств и водостойкости отличается тем, что клей разбавляют водой, вводят небольшое кол-во гигроскопичного наполнителя и добавлением квасцов переводят часть смолы в состояние взвеси. Напр., к смоле, полученной автоклавной конденсацией смеси (в вес. ч.): 266 фенола, 245 формалина (40%-ного), 33 NaOH и 206 воды, добавляют 217,5 вес. ч. воды, 25 вес. ч. квеллита и 7,5 вес. ч. калийных квасцов. Полученную смесь применяют в качестве клея. Л. П.

34078 П. **Усовершенствование клеевых композиций** (Perfectionnements relatifs aux compositions adhésives) [The British Oxygen Co. Ltd]. Франц. пат. 1066410, 4.06.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 8, 1889 (нем.)]

5—95 вес.% поливинилметиловых (или этиловых) простых эфиров (с характеристич. вязкостью ⩾20) смешивают с продуктами конденсации CH_2O с одним или несколькими фенолами в присутствии кислого катализатора. Напр., смесь (в ч.) из 94 фенола, 65 37%-ного CH_2O и 2,9 10%-ной HCl кипятят 60 мин.,50%-ный р-р полученного продукта конденсации в ацетоне смешивают с равным весовым кол-вом 50%-ного р-ра поливинилметилового эфира (с характеристич. вязкостью 50) в ацетоне. Клей пригоден для склеивания дерева, тканей, кожи, дерева с кожей или кожи с тканью. М. Л.

34079 П. **Клеящий состав, клеевые изделия и способ их получения.** Вильсон (Adhesive composition and article containing said adhesive and methods for making the same. Wilson Matthew W.) [The B. F. Coodrich Co.]. Пат. США 2691614, 12.10.54

Приклеивание волокнистого материала к резине производят путем вулканизации резины в контакте с волокнистым материалом, обработанным клеящим составом, который представляет собой водн. дисперсию вулканизуемого каучука и плавкой термореактивной смолы, растворенной в органич. летучем р-рителе, смешивающимся с водой. Смола получается путем конденсации эквимолекулярных кол-в фенола с альдегидом в присутствии 0,05—5% от веса фенола кислого катализатора и 30—150% р-рителя (от веса фенола и альдегида). Эту смолу растворяют в водн. р-ре основания, добавляют продукт, способный образовывать метиленовые группы, конденсируют его со смолой и получают полимер, в котором соотношение альдегида и фенола 1 : 1. Кол-во в-ва, образующего метиленовые группы, составляет до 10 вес. % от клеящего состава. И. Р.

34080 П. **Изоляционный материал для электротехнических целей** (Isolierstoff, insbesondere für elektrotechnische Zwecke) [Allgemeine Elektricitäts-Gesell-

schaft]. Пат. ФРГ 876553, 15.05.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 17, 3770 (нем.)]

Патентуется материал для изоляции электрич. проводников и кабелей, состоящий из вальцованной смеси полистирола со способными полимеризоваться производными акриловой к-ты, взятыми в кол-ве ⩾50% от веса полистирола. С. Ш.

34081 П. Оболочки для электрических кабелей и проводников. Новак, Хофмейер (Ummantelung für elektrische Kabel und Leitungen. Nowak Paul, Hofmeier Hermann) [Allgemeine Elektricitäts-Ges.]. Пат. ФРГ 903227, 4.02.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 46, 10556 (нем.)]

Доп. к пат. ФРГ 887964 (см. РЖХим. 1956, 11256). Кабельная оболочка кроме полимерных производных акриловой к-ты содержит 10—50% хлоропрена. С. Ш.

34082 П. Жидкий диэлектрик. Росс, Маркарян Нажевский, (Liquid dielectric compositions. Ross Sidney D., Markarian Moushy, Nazzewski Mathew) [Sprague Electric Co.]. Пат. США 2653912, 29.09.53

Патентуется жидкий диэлектрик, состоящий в основном из продуктов конденсации радикалов, полученных пиролитич. разложением бензотрифторида и *бис*-трифторметилбензола под действием нити накаливания при 300—1500°. С. Ш.

34083 П. Пропитывающие композиции для применения в электрических кабелях и конденсаторах. Томпсон, Фриборн (Impregnating compositions for use in the manufacture of electric cables and condensers. Thompson A. W., Freeborn A. S.) [Dussek Bros and Co., Ltd]. Англ. пат. 719602, 1.12.54 [Rubber Abstrs, 1955, 33, № 3, 129 (англ.)]

Патентуется изоляционное масло содержащее синтетич. углеводородный воск,и при необходимости некоторое кол-во полиизобутилена и (или) полиэтилена. Материал имеет высокую т-ру плавления, требуемые пластич. свойства при низких т-рах и достаточно высокую вязкость при т-ре, несколько превышающей т-ру плавления. С. Ш.

См. также: 32660 — 32662, 32679, 32682, 32683, 32688—32700, 32703, 32704, 32846, 34122—34125, 34260

ЛАКИ. КРАСКИ. ЭМАЛИ. ОЛИФЫ. СИККАТИВЫ

34084. Прозрачные и пигментированные лаки. Часть II. Миллер (Clear and pigmented lacquers. Part II. Miller E. H.), Paint. Oil. ond Chem. Rev., 1954, 117, № 10, 15, 16, 18, 19, 20, 21—24, 26—31 (англ.)

Общие сведения о различных лаках и эмалевых красках. Часть I см. РЖХим, 1955, 41758. М. В.

34085. Ультразвук в красочной технологии. Хайтауэр (Ultrasonics and paint technology. Hightower Frank W.), Amer. Paint J., 1954, 38, № 38, 66, 68, 70, 71, 74, 76, 78, 80 (англ.)

Ультразвук применяется в процессах, где р-ция происходит на поверхности соприкосновения двух фаз. Ультразвук производит сильное перемещение частиц и перемешивание, значительно увеличивает контакт реагирующих в-в на поверхности и тем самым ускоряет хим. р-ции и физ. процессы,напр. смачивание или абсорбцию. К процессам, зависящим от контакта на поверхности, можно отнести р-ции типа Гриньяра; диспергирование твердых в-в; эмульгирование масла в воде и воды в масле; эмульсионную полимеризацию; очистку поверхности металлов; электрохимические процессы (напр., гальванизацию); травление металлов; деполимеризацию высокополимерных соединений; полимеризацию; окисление; гидрогенизацию; гидролиз. Т. Ф.

34086. Водоупорные краски. Игон (Les peintures hydrofuges. Hugon A.), Rev. génie militaire, 1955, 88, I trimestre, 101—117 (франц.)

Рассмотрены различные типы водоупорных красок: силикатные — наименее водостойкие, рекомендуются для сухого климата; цементные, эмульсионные на основе цемента; из синтетич. и полусинтетич. смол (глицерофталатные, фенольные, полихлорвинильные, полистирольные, стиролбутадиеновые и др.) могут применяться в условиях высокой влажности; силиконовые, обладают высокой теплостойкостью (200—325°), хим. инертностью, стойкостью к атмосферным и световым воздействиям,совместимостью с другими смолами (кроме винильных и фенольных), водостойкостью (но должны наноситься только на сухую поверхность, а в условиях высокой влажности на спец. подслой). Выбор покрытия зависит от требований водостойкости, климатич. условий и вообще условий применения, от физ.-хим. характера и твердости поверхности, от степени и природы влажности в момент окраски и пр. Разобран механизм смачивания поверхности. Описана подготовка поверхности перед окраской. Б. Б.

34087. Хлорированный каучук (для защитных покрытий). Шанкуэйлер (Chlorinated rubber. Shankweiler Fred K.), Paint and Varnish Prod., 1954, 44, № 11, 51, 145 (англ.)

Хлорированный каучук применяется один, или в композиции с алкидными смолами, для защитных покрытий по металлу и бетону. Он образует непроницаемую пленку, стойкую к к-там, щелочам и другим химикалиям, к атмосферным воздействиям, сырости, плесени и вредным газам. При необходимости эти покрыты можно наносить на поверхность без спец. ее подготовки, а только применяя очистку проволочными щетками, что дает возможность использовать этот материал на установках, где затруднена очистка поверхности. Нанесение может производиться кистью, распылением, окунанием. Наиболее распространенные области применения — в электропромышленности, на водоочистных станциях, на установках кондиционирования воздуха и с.-х. оборудовании. Т. Ф.

34088. Химия и утилизация камалового масла (в лакокрасочной промышленности). Аггарвал (Chemistry and utilization of kamala oil. Aggarwal S. S.), Oils and Oilseeds J., 1953, 6, № 3, 7—10 (англ.)

Камаловое масло экстрагируется бензолом, петролейным эфиром (температура кип. 40—60°), эфиром, этилацетатом из семян камалового дерева (тропич. Индия) в кол-ве 60%. Оно содержит 56—60% жирных к-т, в основном α- и β-камлоленовые изомерные одноосновные оксикислоты ($C_{18}H_{30}O_3$) с тремя двойными связями. Камаловое масло напоминает по свойствам тунговое, пригодно для алкидных смол. Его смеси с эфирами канифоли, каури и конго копалами, модифицированными фенольными смолами и р-рителем, позволяют получать морщинистые лаки воздушной сушки, а с добавкой пигмента являются красками для дверей, стен домов, больших деталей, металлов и пр. К-ты камалового масла — сырье для получения полиэфиров, полиамидов, гермицидов и фунгицидов. Камаловое семя содержит 48% белка и является полезным удобрением. В статье приведены характеристики камалового масла и его к-т, ф-лы строения. Б. Б.

34089. Применение изофталевой кислоты в покрытиях. Элуэлл (The use of isophthalic in coating and related products. Elwell W. E.), Paint Ind. Mag., 1955, 70, № 2, 50—51 (англ.)

Сообщается о новом сырье для алкидных и полиэфирных смол: мета-дикарбоновом продукте — «изофтале-

ке» (И), дающем возможность получать высокомолекулярные алкидные смолы любой жирности и любой вязкости при 290°, обладающие большей твердостью, лучшей адгезией к металлам, меньшим временем сушки, чем алкидные смолы на фталевом ангидриде. Так, смола на И, соевом масле и пентаэритрите с жирностью 75% сохнет 2,5 часа, а смолы на фталевом ангидриде с жирностью 65% сохнут 5,5 час. Смолы на И с жирностью <60% следует модифицировать гликолем или моноосновной к-той, для уменьшения функциональности. Ненасыщ. полиэфиры на И обладают повышенными физ. свойствами, пластификаторы — низкой летучестью. Б. Б.

34090. **Твердые синтетические смолы. Манко** (Hard synthetics. Manko William), Paint and Varnish Prod., 1954, 44, № 11, 58—59, 134 (англ.)

В лакокрасочной пром-сти для изготовления масляных лаков применяются несколько типов синтетич. твердых смол. Модифицированные канифолью малеиновые и фенольные смолы получаются в довольно широком диапазоне свойств по цвету, твердости и растворимости, в зависимости от соотношений основной смолы к канифоли. Твердость малеиновых смол зависит от применяемого спирта: глицерина, сорбита или пентаэритрита. В фенольных смолах основное значение имеет тип фенолоформальдегидной смолы. Смолы, модифицированные канифолью, отличаются хорошей растворимостью в минер. спиртах и маслах, стойкостью к воде и щелочам и абразивному действию. Чистые (т. наз. 100%-ные) фенольные маслорастворимые смолы, на основе замещ. фенолов, дают светлые прозрачные лаки с хорошей светостойкостью. Синтетич. смолы типа копала применяются для модификации алкидных смол. Они хорошо совмещаются с маслами, быстро сохнут и отличаются водостойкостью. Т. Ф.

34091. **Силиконы в защитных покрытиях. Глейзер** (Silicone in protective coatings. Glaser M. A.), Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 11, 2334—2342 (англ.)

Силиконовые полимеры применяются в теплостойких, химстойких и погодоустойчивых защитных покрытиях. Наилучшими свойствами обладают смешанные силоксановые смолы с алкильными и фенильными радикалами. Новые полученные силоксаны с винильными радикалами имеют более низкую теплостойкость, но являются исходными продуктами для винилсиланолей, дающих ряд высокомолекулярных в-в при нагревании или совместной р-ции с другими ненасыщ. в-вами. Наибольшее применение силиконы находят для покрытий дымовых труб, печей и другого нагревательного оборудования. В этих случаях широко применяются силиконалюминиевые эмали. Для покрытий, стойких к нагреванию, хим. продуктам и атмосферным воздействиям в качестве наполнителей, применяется цинковая пыль и графит. Силиконовые масла применяются в жидких эмалях, которые наносятся окунанием или распылением. Силиконовые покрытия обладают высокими диэлектрич. свойствами, хорошо заполимеризованные являются также антифунгицидами и поэтому с успехом применяются в качестве изоляционных и антифунгицидных лаков. Добавки небольших кол-в силиконовых смол к казеиновым или алкидным эмульсионным краскам улучшают их водостойкость. Перспективы дальнейшего развития силиконов лежат в комбинировании их со многими в-вами с длинной цепью. Т. Ф.

34092. **Поликонденсация ангидрида гаммакетопимелиновой кислоты с глицерином. Шур А. М., Коган М. С.,** Уч. зап. Кишиневск. ун-та, 1954, 14, 105—109

Для получения быстро сохнущих и отверждающихся алкидных смол изучалась р-ция поликонденсации глицерина с ангидридом гаммакетопимелиновой к-ты, полученным кипячением к-ты с хлористым ацетилом на водяной бане (10—15 мин.) и после выдержки в вакуум-эксикаторе перекристаллизацией из воды (выход 97,5%, т. пл. 67°). Образование светлой, прозрачной, липкой на холоду смолы происходило через 1 час конденсации при 180°. Дальнейший нагрев в течение 0,5 часа делал смолу неплавкой и нерастворимой. При молекулярном отношении глицерина к ангидриду 1 : 1 и 2 : 1 были измерены кислотные числа и вязкость в спирто-бензоле по Оствальду в ходе конденсации, а также твердость пленок готовых смол в процессе сушки осциллографирующим маятниковым склерометром. Приведены соответствующие кривые. Твердая пленка с хорошей адгезией к стеклу и к жести была получена после нагрева 1,5 часа при 180°. Погружение пленок в воду на 8 суток не вызвало изменения их веса и внешнего вида. Б. Б.

34093. **Покрытия из дисперсий виниловых смол — органозолей и пластизолей. Ларсон** (Vinyl dispersion resin coatings — organosols and plastisols. Larson V. L.), Amer. Paint J., 1954, 39, № 12, 64, 66, 68, 70, 72, 74, 76, 78, 80, 82, 84 (англ.)

Пленки из дисперсий поливинилхлорида и сополимера винилхлорида и винилацетата в летучих р-рителях (органозоли) и в пластификаторах (пластизоли) имеют предел прочности на разрыв до 315 *кг/см*² и разрывное удлинение до 550%. Толщина пленок может быть 25—500 μ. Покрытия по металлу из таких дисперсий характеризуются высокой прочностью на истирание (способны выдержать 60-кратную обработку пескоструйным аппаратом), большой стойкостью к старению в условиях высокой влажности и повышенных т-р (образцы выдержали 2,5-летнюю экспозицию при 49° в термостате с конденсацией влаги; другие образцы покрытий по металлу полностью сохранили свой цвет и блеск после 14-месячной экспозиции во Флориде). Для приготовления дисперсий применяют смолы с диаметром частиц 0,05—2 μ (более мелкие частицы — для органозолей, более крупные—для пластизолей). В качестве р-рителей для органозолей используют кетоны (метилизобутилкетон, диизобутилкетон), в качестве разбавителей — ксилол и другие ароматич. углеводороды, в качестве пластификаторов для пластизолей — адипинаты, фталаты, гексагидрофталаты, себацинаты, рицинолеаты, цитраты и др. Л. П.

34094. **Новые искусственные материалы. Эберт** (Eine vielseitige Kunststoffreihe. Ebert A.), Techn. Rundschau, 1955, 47, № 4, 25, 27 (нем.)

Приводятся сведения о применении полиуретанов в качестве лакокрасочных материалов, клеев для металла и цементирующих в-в для водостойких шкурок, а также пенопластов. Описываются р-рители, применяемые для лаковых материалов. Приводятся некоторые основные характеристики десмодуров Т, ТН, АР и некоторых других видов полиизоцианатов, дается описание их физиологич. свойств. Десмодур АР, рекомендуемый для электроизоляционных покрытий, характеризуется тем, что изоцианатные группы связывают в-вом, способным отщепляться при нагревании до 140—160°. Н. А.

34095. **Исследование пигментов, применявшихся в древних покрасках в Японии. Ямасаки** (Technical studies on the pigments used in the ancient paintings of Japan. Yamasaki Kazuo), Proc. Japan Acad., 1954, 30, № 8, 781—785 (англ.)

Делается попытка объяснить природу и тип пигментов, применявшихся в древних покрасках в Японии при помощи различных методов исследования — микрохимического, оптического, микроскопического и рентгеноскопии. Окраски для исследования были разделены на 3 группы: 1) декоративные окраски надгробных памятников; 2) декоративные внутренние окраски стен,

дверей, перегородок и ширм; 3) окраски пергаментов. Установлено, что применялись желтая и красные охры, белая глина, уголь, черный минерал, содержащий Fe и Mn (вероятно, пиролюзит), свинцовый сурик и глет, малахит, азурит (синий малахит), киноварь. Библ. 12 назв. Б. Ш.

34096. Классификация пигментов и красителей. Проект стандарта DIN 55944. Гёб (Pigmente Farbstoffe. Einteilung. Normen — Entwurf DIN 55944. Goeb A.), DIN-Mitt., 1954, **33**, № 12, 536—537; Dtsch. Farben-Z., 1955 **9**, № 1, 12 (нем.)

Предлагается классифицировать пигменты и красящие в-ва на неорганич. пигменты (природные и искусственные), органич. пигменты (природные — сепия, гуммигут и др., искусственные — пигменты и фарблаки) и красители (природные — кошениль и др.; искусственные — водо-, спирто-, бензол- и кислоторастворимые). См. РЖХим, 1956, 17654, 17655. Б. Ш.

34097. Некоторые вопросы производства и свойств пигментов. Милс (Pigments — some problems discussed. Mills W. G. B.), Paint, Oil and Colour J., 1955, **127**, № 2946, 869—870, 872 (англ.)

Краткое обсуждение общих вопросов произ-ва пигментов — получения, размола, диспергирования в связующем, методов анализа, влияния физ. природы, структуры пигментов на свойства красок, механич. и реологич. свойства пигментов, тиксотропная структура, маслоемкость. Б. Ш.

34098. Железосодержащие пигменты: охры и лимониты. Шаррен (Les pigments ferrugineux: ocres et limonites. Charrin V.), Peintures, pigments, vernis, 1955, **31**, № 2, 141—142 (франц.)

Охры образуют группу желтых земель с различными пигментными свойствами, в зависимости от соотношения содержания окиси железа и силиката алюминия. Лимониты или гематиты составляют большую группу гидратов окисей железа общей ф-лы $n\ Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, как, напр. тюргит $2\ Fe_2O_3 \cdot H_2O$ и эсмеральдит $Fe_2O_3 \cdot 4H_2O$, кристаллизующиеся в орторомбич. системе; состав желтого и красного лимонита, соответственно, следующий (в %): Fe_2O_3 75,88—83,54; SiO_2 10,36—11,14; Al_2O_3 1,30—1,35; Mn 0,01—0,01; S (общее кол-во) 0,380—0,465; As 0,010—0,015; P 0,017—0,018; Cu 0,100—0,105; вода (связанная) 11,3—2,6. Сообщается о железном сурике, содержащем большое кол-во Fe_2O_3 и имеющем противокоррозионные свойства. Б. Ш.

34099. Развитие технологии фталоцианиновых пигментов в Америке. Бруйар, Кац (American contributions to phthalocyanine technology. Brouillard Robert E., Katz Leon), Paint Manufact., 1955, **25**, № 4, 143—145 (англ.)

Обзор истории развития произ-ва фталоцианиновых пигментов, исследовательских работ и патентов. Основные принципы новой технологии фталоцианинов, применяемой в Англии и Америке, и разница между ними. Кратко описан американский процесс произ-ва. Сообщение о попытках определения спектра фталоцианиновых пигментов. Библ. 31 назв. Б. Ш.

34100. Плотность, качество и долговечность лакокрасочных покрытий для защиты против ржавчины и коррозии.— (Durabilité et efficacité de protection et épaisseur des films secs des peintures antirouille et anticorrosion.—), Peintures, pigments, vernis, 1954, **30**, № 11, 901—904 (франц.)

34101. О красках, устойчивых против химической коррозии. Тольванен (Kemikaaleja kestävistä maaleista. Tolvanen Veikko), Tekn. kemian aikakausilehti, 1955, **15**, № 3, 141—142 (фин.; рез. англ.)

Характеристика красок, применяемых в хим. промсти для защиты машин от коррозии. Освещаются вопросы о связующих в-вах, смягчителях, пигментах, наполнителях и др. Из связующих в-в упомянуты: хлорированный, окисленный и циклизованный каучуки, бутадиенстирольный сополимер, поливинилхлорид, политетрафторэтилен, различные смолы и т. д. В качестве смягчителей указываются хлорированные дифенилы и хлорированные парафины. М. Т.

34102. Оксикислоты — продукты окисления углеводородов нефти как пленкообразующие вещества. Серб-Сербин П. В. Сб. Пробл. окисления углеводородов, М., Изд-во АН СССР, 1954, 208—221

Дана физ.-хим. характеристика технич. оксикислот (I), полученных окислением твердых и жидких углеводородов нефти, описан способ их разделения путем фракционированного растворения в органич. р-рителях. Приведена колич. характеристика состава I. Описаны методы получения пленкообразующих в-в из I. Приведены соображения о механизме этих процессов. Приведены данные по исследованию процесса высыхания и характеристика пленок олифы и краски на основе синтетич. оксикислот. Описаны физ.-мех. и защитные свойства синтетич. олифы. Н. А.

34103. Применение сополимеров ненасыщенных углеводородов с высыхающими маслами для поверхностных покрытий. — (Reactive hydrocarbon/drying oil adducts for surface coating applications.—), Prod. Finish., 1955, **8**, № 2, 70—74 (англ.)

Найдено, что ненасыщ. углеводороды от бутадиена до алкилциклопентадиенов, газообразные или в виде пара (напр., смесь дициклопентадиена и метилдициклопентадиена 80 : 20), реагируют с высыхающими маслами при нормальном давлении и т-ре 218°, давая полупродукты, способные полимеризоваться с образованием пленок самостоятельно или в сочетании с другими натуральными или синтетич. смолами. Эти пленки быстро сохнут, обладают низким кислотным числом, высокой твердостью, погодоустойчивостью, водостойкостью. Введение пигмента (напр., свинцовых белил) повышает их блеск и уменьшает ломкость. Введение более 20% углеводородов не портит пленкообразующих свойств масла. Получение полупродуктов осуществляется в реакционных колоннах с подачей нагретого масла сверху, а газообразных углеводородов снизу. Б. Б.

34104. Структура полимеризованных масел. Пти (Structure of bodied oils. Petit Jean), Paint and Varnish Prod., 1955, **45**, № 2, 37—38, 87 (англ.)

Сделана попытка объяснить противоречия в поведении высыхающих масел (напр., более быструю полимеризацию льняного масла в вакууме, чем при нормальном давлении) вторичными р-циями, имеющими место, помимо полимеризации, при нагреве масла при 300° в инертной атмосфере. Полимеризация ведет к образованию полиэфиров димерных и тримерных к-т, но увеличение КЧ, потемнение масла и появление летучих продуктов (углеводородов и к-т) говорит о крекинге углеводородных цепей. Удаление продуктов крекинга увеличивает реактивность глицеридов, при нормальном давлении они медленно удаляются, могут связываться, давая мононенасыщ. к-ты, что уменьшает опасность желатинирования. Для льняного масла существенна также р-ция переэтерификации, пользуясь которой можно понизить степень полимеризации и, добавив сырого масла, вернуть гель в р-р. Отмечается каталитич. действие BF_3, который помимо снижения т-ры полимеризации льняного масла дает возможность получить меньшее КЧ и сократить сушку пленок. Б. Б.

34105. Дистиллированные дегидратированные жирные кислоты касторового масла. Роу (Distilled dehydrated castor oil fatty acids. Rowe Richard), Paint Technol., 1955, **19**, № 210, 79—83 (англ.)

Дегидратированные жирные к-ты касторового масла (I), состоящие в основном из смеси октадекадиеновых к-т (в типичном заводском образце 52% этих к-т) с не-

значительной примесью невысыхающих к-т, могут быть приготовлены нагреванием к-т касторового масла без добавок или в присутствии дегидратирующих агентов (Al_2O_3, фуллерова земля, силикагель и др.) с последующей дистилляцией (способ Шейбера). При этом наблюдаются большие потери за счет образования полирицинолевых к-т (эстолидов). Современный метод состоит в этерификации рицинолевой к-ты смесью октадекадиеновых к-т с последующим разрушением эфиров при высокой т-ре, исключающей образование эстолидов, и затем вакуум-дистилляции. I по свойствам близки к к-там тунгового масла. Они быстро сохнут, образуя твердые водо-, щелоче- и светостойкие пленки. Применяются с алкидными смолами, с эпокси-смолами для печных эмалей самостоятельно или в сочетании с меламиноформальдегидными смолами (сушка: 150° — 30 мин., 120° — 1 час), а также со стиролом. Эфиры I и эпокси-смол совмещаются с полиизоцианатами, образуя быстросохнущие и твердые пленки. Полиамиды и поливиниловые эфиры I применяются в смеси со смолами, улучшая качество лаков. Б. Б.

34106. Последние достижения в области высыхающих масел. Гривс (Recent advances in drying oils. G r e a v e s J. H.), Paint Manufact., 1955, 25, № 5, 183—185, 188 (англ.)

Рассмотрен вопрос сополимеризации высыхающих масел с различными ненасыщ. углеводородами: стиролом, винилтолуолом, дивинилбензолом и циклопентадиеном, указаны свойства полученных сополимеров. Описаны способы сополимеризации стирола с льняным маслом: в присутствии α-метилстирола, путем введения стирола в масло каплями; с парообразным стиролом, нагнетанием его в жидком виде в циркулирующее масло при 280° в атмосфере инертного газа; метод прохождения обоих компонентов под давлением через горячую зону р-ции и др. Все эти способы приводят к снижению конц-ии стирола, препятствуя тем самым образованию гомополимера, и способствуют сополимеризации. С коньюгированными и частично коньюгированными маслами, как, напр., дегидратированное касторовое масло и смесь льняного с тунговым, сополимеризация с образованием прозрачного продукта протекает легче, чем с неконьюгированным льняным маслом. Установлено, что винилтолуол (метилстирол) легче сополимеризуется с льняным маслом, чем стирол; предполагается, что лучшая совместимость связана с введением в бензольное ядро метильной группы. Методы сополимеризации винилтолуола те же, что и стирола. В случае неконьюгированных масел рекомендуется добавка перекисного катализатора. С соевым и подсолнечным маслом, имеющим низкие иодные числа, получение светлого сополимера затруднено. Повышение т-ры сополимеризации и увеличение кол-ва винилтолуола способствуют образованию светлого продукта. Масла и алкиды, модифицированные винилтолуолом, образуют быстро высыхающую, твердую и стойкую к хим. воздействиям пленку. Более повышенную реакционную способность по сравнению со стиролом, α-метилстиролом и винилтолуолом имеет дивинилбензол. Однако в виду большой склонности к желатинированию он не может быть использован для сополимеризации с высыхающими маслами один и применяется только в качестве добавки, главным образом к винилтолуолу. Описаны также способы получения сополимеров циклопентадиена с высыхающими маслами: нагреванием его вместе с маслом в автоклаве, введением в масло в виде паров и др.; в последнем случае образование сополимера предполагается после растворения циклопентадиена в масле. Сополимеры циклопентадиена с высыхающими маслами по основным свойствам уподобляются масляным лакам, алкидам и т. п., разведенные уайт-спиритом в соотношении 70 : 30 имеют вязкость 2,5 *пуаз*; хорошо совмещаются с полимеризованными маслами и различными смолами, в связи с чем могут применяться в качестве связующего при изготовлении красок. Свинцовые белила, изготовленные на этом сополимере, являются атмосферостойкими. М. В.

34107. Вероятный механизм термополимеризации высыхающих масел. 1. Изучение катализа и ингибирования. Симс (Possible mechanisms in thermal polymerization of drying oils. 1. Catalysis and inhibition studeis. S i m s R. P. A.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, 32, № 2 94—98 (англ.)

Изучалась полимеризация (П) масел: льняного, сафлорового, ойтисикового и тунгового — природного и изомеризованного до 80% β-изомера. П проводилась в реакторе (в токе N_2) и параллельно — в запаянных трубках. Т-ра измерялась в обоих случаях с точностью до ±3°. Вязкости отобранных проб определялись при 30±0,1° и по полученным значениям устанавливалась степень П. Время П масла в трубках определялось путем вычитания из общего времени обработки времени, затраченного на подъем т-ры. Время П в реакторе определялось по тепловым кривым. Влияние добавок выражалось с точностью до ±3% отношением степени П с добавками к степени П без добавок. Средний мол. вес. масла в вычислениях был принят 880. Скорость р-ции определялась с помощью полулогарифмич. отношения между вязкостью уплотненных масел и временем нагревания. Экспериментально было установлено, что для льняного масла при 260° скорости П в трубках и реакторе одинаковые, а выше 260° (особенно заметно при 310°) скорость в трубках меньше, чем в реакторе. Изучено влияние на П льняного и тунгового масел при 240—310° четырех типов добавок: к-т, оснований, а также содержащих и не содержащих кислород радикалов. Приведена кривая, полученная при нанесении кинематич. вязкости против времени нагревания, характеризующая эффект торможения П летучими продуктами распада. Изучено влияние твердых и жидких добавок, обычно принятых считать ингибиторами. При сравнении приведенных таблиц видно, что льняное и тунговое масла ведут себя различно в присутствии добавок. Льняное масло более чувствительно к кислотным и щел. катализаторам, чем тунговое, а тунговое масло с содержанием 80% β-изомера не катализируется большинством добавок. Изучено также влияние добавок на диэлектрич. постоянную, электропроводность, ИК-спектр и абсорбцию льняного масла. В статье развернута дискуссия о соответствии полученных данных механизму Дильс-Альдера. М. В.

34108. Исследование смягчителей для нитроцеллюлозных лаков. Сообщение 33. Краус (Zur Kenntnis der Weichmachungsmittel für Nitrocelluloselacke. 33 Mitteilung. K r a u s A l f r e d), Farbe und Lack, 1954, 60, № 5, 185—186 (нем.)

Проведены испытания в нитролаках семнадцати употребительных смягчителей на их стойкость и действие солнечного света. Лаковые пленки состояли из 100 *г* сухой нитроцеллюлозы 6К24 (Вазаг) и 50 *г* смягчителя. В качестве смягчителей испытаны эфиры фталевой, адипиновой, себациновой, янтарной, стеариновой и фосфорной к-т, а также сырое и продутое воздухом касторовые масла. Лишь один смягчитель — трихлорэтилфосфат — оказался совершенно нежелтеющим. Незначительно также пожелтение накрасок с динонилфталатом, сырым касторовым маслом и др. Подтвердилось, что остаток фталевой к-ты придает небольшую, но заметную склонность к пожелтению. Это же проявилось у эфиров адипиновой, себациновой и янтарной к-т. Эфиры этих к-т и алифатич. и гидроатоматич. циклич. спиртов желтеют мало, в то время как с эфирами тех же к-т и ароматич спиртов (напр., бензилового спирта)

наблюдается сильное пожелтение как под действием солнца, так и кварцевой лампы. Это же подтверждается на примере трихлорэтил — и трикрезилфосфата. Бутилстеарат, вопреки предыдущим испытаниям, оказался мало светостойким, что отнесено за счет загрязненности продукта. С точки зрения атмосферостойкости бутилстеарат совсем не пригоден, адипинаты алифатич. спиртов мало устойчивы; присутствие ароматич. бензильной группы повышает стойкость к растрескиванию от действия атмосферных агентов. Диоктилсебацинат несколько устойчивее диоктиладипината. Выделяется своей стойкостью динонилфталат. Сырое и продутое касторовые масла дают пленки с умеренной атмосферостойкостью. Стойкость к низким т-рам (—15°) нитроцеллюлозным пленкам придают трихлорэтилфосфат, бутилстеарат и полный адипинат спиртов C_7— C_9. Т-ра затвердевания смягчителя не влияет на морозостойкость нитроцеллюлозной пленки, содержащей этот смягчитель. М. Г.

34109. Нефтяные разбавители красок. Часть I. **Уотерс** (Paint thinners from petroleum. Part I. Waters George W.), Paint Ind. Mag., 1955, **70**, № 1, 12—14 (англ.)

Качество нефтяных разбавителей (НР), применяемых в произ-ве красок, определяется их совместимостью, летучестью и запахом. Предложен метод определения совместимости по вязкости или осаждению смолы, при ее разбавлении НР, сравнительно с вязкостью или осаждением алкидной смолы средней жирности при ее разбавлении чистым толуолом. Летучесть, зависящая от мол. веса и выражаемая пределами кипения и скоростью испарения, ограничивается требованием обеспечивать достаточно быстрое удаление разбавителя после нанесения краски на поверхность. Отсутствие или улучшение запаха необходимо во время испарения, т. е. запах может вызываться вновь образуемыми примесями, остающимися в высоких фракциях НР. В состав НР входят парафины, нафтеновые и ароматич. углеводороды (олефины удаляют при хим. обработке). Варьирование типа углеводородов и размера их молекул определяют свойства НР. Б. Б.

34110. От распыления с подогревом к безвоздушному распылению. **Бид** (From hot spray to airless spray. Bede James A), Industr. Finish. (Indianopolis), 1953, **30**, № 2, 40, 42, 44, 46 (англ.)

Распыление красок с подогревом снижает стоимость окраски и позволяет уменьшить почти вдвое давление распыляющего воздуха, что, в свою очередь, снижает потери краски с 50 до 40%. При безвоздушном распылении (БР) можно распылять чистые краски с еще меньшей затратой труда и со значительным уменьшением потерь на распыл; при этом устраняется вредность окраски и становится ненужной сильная вентиляция. БР осуществляется за счет действия двух сил: напора краски, выпускаемой через сопло и давления паров р-рителей, содержащихся в краске. Эмали на синтетич. смолах нагревают до 82,2—93,3°, а нитроэмали — до 71,1°. При этом избыточное давление паров у синтетич. эмалей достигает 3,6—4,1 *кг*, а у нитроэмалей 2,3—3,2 *кг*. Поскольку система находится под давл. 21—42 *кг/см*^{2}, р-рители с выходом краски из сопла испаряются, добавочно раздробляя частицы краски. Объем р-рителя при таком испарении увеличивается приблизительно в 1500 раз, и поэтому даже небольшое его кол-во действует весьма эффективно, давая тонкий распыл. Методом БР можно наносить нитроэмали, эмали на синтетич. смолах, эмали «муар», лаки и т. д. Необходим соответствующий выбор р-рителей. Краска подается насосом через электронагреватель к спец. распылителю, а неизрасходованная часть ее возвращается затем обратно к насосу. М. Г.

34111. Шпаклевание для получения хорошей отделки. **Аусби** (Filling leads to fine finishes. Ousbey J. H.), Industr. Finish. (London), 1953, **6**, № 65, 266, 268—270 (англ.)

Описан процесс получения лакокрасочного покрытия воздушной сушки на шероховатых и неровных поверхностях деталей машин, напр., на чугунных отливках. М. Г.

34112. Многоцветные лаки. **Кемпбелл** (Three different colors in a single application with multicolor lacquers. Campbell John B.), Mater and Methods, 1954, **40**, № 5, 86—89 (англ.)

Многоцветный лак, состоящий из двух или более нитроцеллюлозных лаков, суспензированных в воде, дает при однократном нанесении прочное покрытие двух, трех и более цветов толщиной до 0,13 *мм*. Добавление стабилизатора предупреждает слипание различно окрашенных частиц. Отдельные, видимые простым глазом частицы сохраняют свой цвет в сухой пленке. Для нитроцеллюлозных лаков лучшим стабилизатором является метилцеллюлоза в кол-ве 0,3—2% от веса диспергирующего агента. Для синтетич. эмалей и масляных красок рекомендуется средне-вязкий поливиниловый спирт в кол-ве 0,5—2%. Лаки наносятся методом распыления, желательно по грунту, но можно и непосредственно на пористую поверхность. Не рекомендуется наносить лак по старой краске, во избежание ее размягчения при воздействии р-рителя и загрязнения лака. Лак высыхает полностью в течение 4 час., «от пыли» — через 30 мин. Для ускорения сушки до 80—60 мин. применяется нагревание до 55—65°, но не выше 82°. Лак обладает исключительной стойкостью к истиранию. Применяется для покрытия по неровной поверхности, для поверхностей с разными абсорбционными свойствами и для декоративных целей. Т. Ф.

34113. Сушка инфракрасными лучами. **Шаманин М. М.,** В сб.: Материалы гор. техн. конференции, 1953 (Всес. научн. инж. техн. о-во Машиностроителей, Новосиб. отд.). Новосибирск, Книгоиздат, 1954, 253—260

Описан принцип сушки ИК-лучами и области ее применения. Приведены примеры сушки некоторых видов покрытий (масляные эмали, мочевино-формальдегидная эмаль и др.). М. Г.

34114. Соотношение кислотных чисел пленки и лака— новый показатель для лаков и лаковых пленок. **Шиман, Бильгенбай** (Ein Säurezahlen-Quotient als neue Kennzahl für Lacke und ihre Filme. Schiemann G., Bilgenbay S.), Fette und Seifen, 1954, **56**, № 2, 96—100 (нем.)

Для летучих лаков из природных смол (напр., из шеллака), кислотное число (КЧ) пленки может быть вычислено из КЧ лака, так как процесс высыхания вызывается только испарением р-рителя. Для масляных многокомпонентных лаков это невозможно, ибо их высыхание обусловлено рядом физ.-хим. процессов. Проводилось определение КЧ ряда масляных лаков, эмалей на различных пигментах и их пленок. Установлено, что отношение КЧ эмалевой пленки к КЧ эмали является величиной постоянной, колеблющейся в пределах 2,5—2,75—3,2. Для лаков и их пленок такой строгой закономерности не обнаружено. К. Б

34115. Определение степени окрашивания с помощью цветовых диаграмм. **Ингл** (A color space for color grading purposes. Ingle George W.), ASTM Bull., 1954, № 201, 36—40 (англ.)

Учитывая влияние пожелтения на качество прозрачных лаков и пластиков, автор предлагает общий метод измерения пожелтения, основанный на определении заметного отклонения цвета образца от идеального бесцветного стандарта. Автор использует упрощенное ур-ние Мак-Адама (D. L. MacAdam., J. Optical Soc.

Am., 1943, **33**, № 1, 18—26). Рекомендуется и разобран графич. метод решения приведенного ур-ния. В практике на основании полученных данных изменение цвета образца можно найти графически. Б. Б.

34116. Применение лейтц-рефрактометра. Шток, Френц (Das Leitz-Pefraktometer nach Jelley und seine Verwendung in der Lösung- und Anstrichmittel-Industrie. IV. Teil. Stock Erich, Frenz Gerh), Dtsch. Farben-Z., 1954, **8**, № 10, 385—386 (нем.)

Описан рефрактометр фирмы Лейтц, с некоторыми несложными конструктивными усовершенствованиями, напр. — кожухом, уравнивающим т-ру. Даны коэфф. рефракции, полученные опытным путем для ряда масел: невысыхающих, полувысыхающих и высыхающих как сырых, так и подвергнутых предварительной обработке (отстаивание, очистка, продувка и др.). Н. А.

34117. Принцип расчета состава лакокрасочных материалов. Панд (Fundamental paint calculations for the inexperienced formulator. Pund Herbert), Amer. Paint J., 1955, **39**, № 31, 102, 104, 106, 108 (англ.)

Элементарные расчеты состава лакокрасочных материалов для малоквалифицированных работников. М. В.

34118. Контроль печатных красок. Уэймут (The control of printing inks. Weymouth Fred A.), Amer. Ink Maker, 1955, **33**, № 1, 30—35, 69 (англ.)

Контроль печатных красок, требующий большой точности, начинается с определения качества сырья, напр. абразивного действия пигмента, определения его цвета по сравнению со стандартом. Контроль готовой краски после окончательного смешения и перетира производится сравнительно с данными специально изготовленной лабор. партии. Краску испытывают на цвет, давление (строго измеренный объем наносится на рол), тонкость помола на приборе со шкалой от 0 до 0,025 *мм* и делениями по 0,0025 *мм*, на отлип, на стойкость в везерометре, краски особых назначений — на стойкость к жирам, маслам, к-там, щелочам, истиранию и пр. Цветовые качества определяют с помощью самопишущего спектрофотометра. Приведен ряд кривых для идеальных цветов и цветов практически получаемых. Цвет зависит не только от свойств самой краски, но и от бумаги и от т-ры сушки бумаги и краски. Толщину печатной краски, составляющую 0,0025—0,025 *мм*, измеряют фотографированием поперечного разреза бумаги через микроскоп с увеличением в 10 тысяч раз. Приведены соответствующие фото, а также кривые зависимости отражения света от толщины красочной пленки. Толщину краски регулируют дисперсностью пигмента, его конц-ией, вязкостью краски и др. Новейшее оборудование — электронный микроскоп, фотокамера, делающая 8000 снимков в 1 сек., позволяют наблюдать и измерять мельчайшие компоненты краски, определяющие ее качества. Б. Б.

34119. Средство для полировки металлических и лакированных поверхностей. Силиконовая политура. Оль (Poliermittel für Metalloberflächen. Silikon-Polituren. Ohl Fritz), Metalloberfläche, 1955, **9**, № 6, A93—A96 (нем.)

Для полировки лакированных поверхностей лучше всего применять восковые пасты и масляно-восковые препараты. Особенно хорошие результаты дают полировальные составы (ПС) на основе масляных и масляноводных эмульсий, из которых первое место принадлежит силиконам. Применяют только чистые метилсиликоновые полимеры в виде силиконовых масел различной степени полимеризации. Вязкость их достигает от 0,65 *ccm* для жидкотекучего полимера до 10^6 *ccm* высоковязкого масла. Для приготовления ПС применяют масла только с вязкостью >50 *ccm*, которые практически нелетучи; обычно применяют силиконовые масла с вязкостью 150—1000 *ccm* и чаще всего — 350 *ccm*. Применяют также эмульсии силиконовых масел. Основой применения силиконов являются такие свойства их, как смачиваемость и сохранение блеска, а также водоотталкивающие свойства; они имеют низкое поверхностное натяжение и легко смачивают (особенно метилсиликоны) металл, стекло и фарфор. ПС, содержащие силиконы, разделяют на 2 сорта: 1) состав, содержащий силиконы в качестве основного компонента и небольшое кол-во воска, и 2) состав, в котором силиконы служат добавкой. Для получения относительно хороших ПС необходимо введение силиконов в сравнительно небольшом кол-ве, 1—3 и иногда 4%. Водн. ПС на основе метилсиликонов могут легко эмульгировать с олеатами или стеаратами аммония, триэтаноламина и другими эмульгаторами катионного и неионогенного типов. Часто к силиконовым ПС добавляют масло, однако чрезмерные кол-ва его ухудшают качество первых, особенно при небольшом содержании силиконов. Для произ-ва эмульсионных ПС рекомендуют применять мягкую, лучше всего конденсационную воду. Изготовление политур несложно и может осуществляться при помощи обычного оборудования. Б. Ш.

34120 К. Технология пленкообразующих веществ. Натуральные и синтетические смолы, олифы, лаки и краски. [Учеб. пособие для хим. втузов]. Изд. 2-е, переработ. и доп. Дринберг А. Я. Л., Госхимиздат, 1955, 652 стр., илл., 22 р. 50 к.

34121 П. Способ получения поливинил-*изо*-бутиральдегидацеталей для лаков и склеивания небьющихся стекол. Хан (Verfahren zur Herstellung von Polyvinylbutyraldehyd - und -isobutyraldenydacetalen. Hahn Hans Joachim) [Farbwerke Hoechst Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 899864, 17.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 38, 8678 (нем.)]

Растворы поливиниловых эфиров, особенно поливинилацетата, в алканолах смешивающихся с водой (или их смесях с алкилэфирами) частично омыляют в присутствии каталич. кол.-ва щелочи и конденсируют с *изо*-бутиральдегидом в присутствии кислых катализаторов, напр. минер. к-т или их кислых солей. 350 ч. поливинилацетата растворяют в 530 ч. CH_3OH и на 80% омыляют 1 ч. NaOH в 10 ч. CH_3OH, при 60°. К осадку добавляют 180 ч. *изо*-бутиральдегида и 79 ч. 30%-ной HCl и конденсируют 8 час. при 60°. Из разбавленного водой р-ра выпадает мелкозернистый порошок поливинил-*изо*-бутиральдегидацеталя, который растворяется в спиртах, эфирах и применяется в качестве лака. Н. А.

34122 П. Процесс получения смол. Герман (Process for the production of resins. Hermann F. J.). Англ. пат. 712609, 28.07.54 [Paint, Oil and Colour J., 1954, **126**, № 2919, 696 (англ.)]

Конденсационная смола, обладающая хорошей эластичностью и хим. стойкостью, образуется при р-ции ненасыщ. жирной к-ты с ненасыщ. мономером, с последующей конденсацией с фенолом в присутствии катализатора Фриделя — Крафтса. Образующаяся смола имеет, по крайней мере, одну фенольную гидроксильную группу, кислотное число <50 и число омыления <90, предпочтительнее <30 и 65, соответственно. Полученные продукты жидкие или твердые при $\sim 20°$ применяются для лаков горячей сушки. При нагревании с маслами или алкидными смолами получаются быстро сохнущие, атмосферостойкие смолы. Т. Ф.

34123 П. Покрывные материалы на основе смеси тощих алкидных смол с полимерными алифатически-

ми эфирами α,β-ненасыщенных кислот. Спенсер (Short oil modified alkyd resin surface coating materials comprising a polymer of aliphatic esters of alpha, beta unsaturated carboxylic acids. Spencer Frank R.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2649423, 18.08.53

Патентуется покрывной лак, образующий при горячей сушке сплошное гладкое покрытие. Лак готовится из смеси алкидной смолы, модифицированной полувысыхающим или невысыхающим маслами или их к-тами (жирность смолы до 25%), и бутанолизированной меламиноформальдегидной смолы, с добавкой 0,05—10 вес.% (от общего веса смол) полимерного алифатич. эфира α, β-ненасыщ. карбоновой к-ты. К. Б.

34124 П. Терполимеры полиэфира (Polyester terpolymers) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Англ. пат. 710513, 16.06.54 [Paint., Oil and Colour J., 1954, **126**, № 2912, 296 (англ.)]

Патентуется способ изготовления растворимых смолообразных полиэфирных терполимеров, предназначаемых в качестве связующего для покрытий воздушной и печной сушки и для совместимых с нитроцеллюлозой пластификаторов. Обычные сополимеры стирола с полиэфирными смолами слишком хрупки для применения в качестве покрытий и должны совмещаться с виниловыми меламиноформальдегидными смолами и нитроцеллюлозой. Приведен перечень подходящих моно- и дикарбоновых к-т и полимеризующихся эфиров. Б. Б.

34125 П. Получение лаковых смол. Эбен — Ворте, Эбен — Ворте (Production of lacquer resins. Eben — Wortee H. von, Eben — Wortee E. von). Англ. пат. 713232, 4.08.54 [Paint, Oil and Colour, J., 1954, **126**, № 2919, 696 (англ.)]

Способ получения улучшенных лаковых смол, с высокой т-рой плавления, состоит в проведении р-ции натуральных смол с полимерами акриловой и метакриловой к-т, их карбоксильными производными, или виниловыми эфирами. Подходящими смолами являются янтарь, копал, канифоль и их смеси. Смолы и полимеры реагируют при т-ре ~220° с многоатомными спиртами, как глицерин, пентаэритрит или диэтиленгликоль. Можно добавлять высыхающие масла. В результате получаются лаки с лучшей адгезией и лучшей свето- и термостойкостью. Лаки с высыхающими маслами высыхают быстрее, чем с натуральными смолами. Т. Ф.

34126 П. Раствор для покрытия пленок низших алифатических эфиров целлюлозы, процесс покрытия указанных пленок, покрытые пленки. Хорбак, Молтер (Solution for coating films of lower aliphatic acid ester of cellulose, a process of coating said films therewith, and the coated film. Horback William B., Moelter Gregory M.) [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2689800, 21. 09.54

Раствор содержит нитроцеллюлозу, воск, пластификатор и термопластич. полиамид (из этилендиамина и соединения, являющегося димером или тримером линолевой или линоленовой к-т) с мол. в. 6000—9000 и с точкой размягчения (по кольцу и шару) 105—115°. Р-рителем является смесь, состоящая из углеводорода, кетона и спирта. Т. Ф.

34127 П. Покрывные материалы на алкидных смолах средней жирности и процесс их приготовления. Спенсер (Medium oil alkyd resin surface coating materials and processes for preparing the same. Spencer Frank R.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2648642, 11.08.53

Патентуется совместимая смесь из 10—50 ч. аминоальдегидной смолы (мочевинной или меламинной) с 90—50 ч. алкидной смолы, модифицированной 26—30 вес.% полувысыхающих, или невысыхающих масел или их к-тами, с добавкой 0,5—10 вес. % модификатора — полимерного алифатич. эфира α, β-ненасыщ. карбоновой к-ты. К. Б.

34128 П. Способ получения отверждаемой искусственной смолы. Хансен, Хемпель (Verfahren zur Herstellung von härtbarem Kunstharz. Hansen Christian, Hempel Hermann) [Byk-Gulden Lomberg, Chemische Fabrik G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 904350, 18.02.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 34, 7751 (нем.)]

Смола получается путем конденсации фенолов, полученных из каменноугольного дегтя, с альдегидами главным образом с CH_2O. С целью достижения растворимости в маслах для конденсации применяется смесь свободных фенолов, отгоняемых при 260—360°, или фенолсодержащее каменноугольное масло. В случае применения фенолсодержащих каменноугольных масел осаждение остающихся в нейтр. масле маслорастворимых частей смолы производится добавлением легкого бензина или газойля. Напр., 1000 ч. получаемого из дегтя от полукоксования масла, кипящего при 180—360°, с содержанием ~39 об. % фенолов для освобождения от щел. составных частей обрабатывается H_2SO_4, отмывается водой от к-ты, после чего конденсируется при кипячении в течение 1 часа с 600 ч. CH_2O (40%-ного) с добавлением 10 ч. NaOH (35%-ной). Образуются 3 слоя: верхний — нейтр. масло, средний — водн. слой, нижний — резольная смола. Последняя обезвоживается под вакуумом, освобождается от масла петр. эфиром, после чего употребленный для отмывки петр. эфир применяется для осаждения растворенной смолы из верхнего масляного слоя. Полученная смола растворима в масле и отверждаема. Применяется для получения лаковых грунтов. М. А.

34129 П. Покрывная композиция из силоксана, модифицированного алкидной смолой. Миллар (Alkyd modified siloxane coating compositions. Millar Ronald L.) [The Glidden Co.]. Канад. пат. 504830, 3.08.54

Патентуется покрывная композиция, при горячей сушке образующая пленку, стойкую к повышенным т-рам, содержащая связующее, представляющее собой р-р пленкообразующего в-ва в ароматич. углеводороде. Пленкообразующее в-во получается при совместной р-ции между 25—90 (40—80) ч. А и 75—10 (60—20) ч. В, где А представляет собой алкидную смолу, модифицированную жирной к-той, с кислотным числом около 50, являющуюся продуктом р-ции по крайней мере одной многоосновной к-ты (кипящей или возгоняющейся выше 200°), не менее одного многоатомного спирта (глицерина, пентаэритрита, триметилолпропана или триметилолэтана) и по крайней мере одной невысыхающей к-ты жирного ряда с 6—10 атомами С в кол-ве, дающем степень полимеризации масла 35—50%. В представляет собой полисилоксановый спирт, характеризующийся следующими показателями: основная связь Si — O — — Si; свободные валентности Si-атома замещены метильными, фенильными и гидроксильными радикалами; общее кол-во метил- и фенилрадикалов составляет 1—1,7 (по отношению к Si-атому), из которых фенильных радикалов 10—90%; содержание гидроксилов составляет 0,45—20 вес.% от твердого силоксанового спирта; в-во растворимо в ароматич. углеводороде. Совместная р-ция между А и В протекает при нагревании с обратным холодильником, с выделением воды, в р-ре ароматич. углеводорода (напр., ксилола) до соответствующего повышения вязкости, не достигающей желатинизации. Т. Ф.

34130 П. Связующее для красок из кремнийорганических эфиров (Paint media from silicon esters) [H. L. Brisbane and Wunderlich Ltd]. Австрал. пат. 154835, 4.02.54

Способ получения связующего из кремнийорганич. эфиров и амина (с pK не ниже 7,8) состоит в предварительном смешении амина с частью эфира и непродолжительной выдержке смеси с последующей добавкой остального кол-ва эфира; полученный продукт хранится в закрытом сосуде. Патентуется также краска, изготовленная на этом связующем с добавкой смеси из цинковой или алюминиевой пыли с обезвоженным инертным р-рителем и или пластификатором. М. В.

34131 П. Материал для покрытий на основе кремнийорганической смолы. Синхара, Ниирин (Silicone-resin coating material. Shiihara Tsune, Niirin Kazunari) [Shimazu Manufg. Co.]. Япон. пат. 6639, 23.12. 53 [Chem. Abstrs., 1954, 48, № 20, 12426 (англ.)]

Материал для покрытий, высыхающий в течение 40 мин., состоит из смеси $CH_3(C_6H_5)Si(OH)_2$ в 50% сольвент-нафты и порошкообразного Pb в 50% сольвент-нафты. Содержание OH-групп в кремнийорганич. соединении равняется 1,68%. Б. К.

34132 П. Получение алкидных смол, модифицированных растительными маслами. Гурли, Первис (Manufacture of oil modified alkyd resins. Gourley S., Purvis J. E. B.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Англ. пат. 697318, 23.09.53 [Paint Manufact., 1953, 23, № 11, 384 (англ.)]

Метод получения светлых, прозрачных алкидных смол, модифицированных растительными маслами, отличается от обычного тем, что к переэтерифицированной смеси, наряду с фталевым ангидридом (в смеси с малеиновым, или без него), добавляют двухосновную жирную к-ту ряда $HOOC(CH_2)_n COOH$, где $n=0-8$. Кол-во последней должно быть достаточным для высаживания Са-солей, содержащихся в смеси продуктов алкоголиза масел. К. Б.

34133 П. Метод улучшения связующих на основе масел, натуральных или искусственных смол. Шленкер (Verfahren zur Verbesserung von Bindemitteln auf der Grundlage von Ölen, Naturharzen oder Kunstharzen. Schlenker Felix) [Chem. Werke albert]. Австр. пат. 174135, 25.02.53 [Dtsch. Farben Z., 1953, 7, № 11, 448—449 (нем.)]

Связующие смешивают со смолами, полученными взаимодействием алкоголятов металлов (с валентностью 3 и выше) с соединениями, способными реагировать в таутомерной форме. Пример: алкидная смола (60% жирности), модифицированная льняным маслом, смешивается с 0,25 ч. (от ее веса) смолы, полученной при взаимодействии 1000 вес. ч. Al-бутилата с 350 вес. ч. ацетоуксусного эфира. При этом получается продукт, обладающий, по сравнению с исходной смолой, ускоренным высыханием и лучшей стойкостью к воде и щелочам. К. Б.

34134 П. Триметилолфенолы (Trimethylol phenol compounds) [British Thomson-Houston Co., Ltd]. Англ. пат. 712525, 712588, 712590, 28.07.54 [Paint, Oil and Colour J., 1954, 126, № 2919, 696 (англ.)]

Патентуется применение оксиметилфенолов и фенолятов для различного типа покрытий, особенно для электроизоляции проводов. Простые эфиры хорошо применять для получения смол для слоистых пластиков, для лаков и покрытий проволоки, так как они обладают хорошей погодоустойчивостью химич. и коррозионной стойкостью. Т. Ф.

34135 П. Способ получения твердых органических покрытий. Штегер (Procédé de fabrication de revêtements organiques durs. Staeger Reinhard). Швейц. пат. 286115, 2.02.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 2, 1061—1062 (англ.)]

Поверхность пластика из полиметилметакрилата покрывается тонко раздробленным тетраметилендиизоцианатом. При р-ции изоцианата с влажным воздухом за 12 час. при ~ 20° или за более короткий период при 50—80°, образуется полимер. Вместо воздействия на изоцианаты влажного воздуха поверхность может быть обработана спиртами, аминами или гидразидами. Б. К.

34136 П. Покрытия и покрытые изделия (Coating and coated products) [Wingfoot Corp.]. Англ. пат. 713887, 18.08.54 [India Rubber J., 1954, 127, № 16, 31 (англ.)]

В композицию для покрытий входит гидрохлорированный каучук и хлоркаучук в общем р-рителе. Хлоркаучук вводится, чтобы получаемое покрытие не образовывалось в виде морщинистой пленки, как это имеет место при применении одного гидрохлорированного каучука. Полученное покрытие, нанесенное из такого р-ра, совершенно водонепроницаемо, что зависит также от других добавок. Т. Ф.

34137 П. Смешанные полимеры стирола с высыхающим маслом. Грис, Теот (Drying oil-styrene interpolymers. Griess Gerald A., Teot Arthur S.) [The Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 506774, 26.10.54

Для приготовления лаковой смолы проводят сополимеризацию нагреванием при 120—300° смеси 30—90 вес. ч. высыхающего масла, содержащего сопряженные двойные связи в среднем в кол-ве 35% от общего их кол-ва, и 70—10 вес. ч. смеси, состоящей из 50—80 вес.% моновинилового ароматич. соединения с общей ф-лой $XYC_6H_3-CH=CH_2$ и 50—20% α-метиленалкилароматич. соединения с общей ф-лой $XYC_6H_3-CR=CH_2$, где X и Y — водород, галоид или низший алкил, содержащий ≤3 атомов С, R — алкил, содержащий ≤2 атомов С. В качестве моновинилового ароматич. соединения можно взять стирол, а в качестве α-метиленалкилароматич. соединения — α-метилстирол, высыхающее масло со средним содержанием сопряженных связей, не >30%, и проводить полимеризацию при 150—200° без доступа воздуха. Высыхающее масло может представлять собой смесь льняного и тунгового масла в такой пропорции, чтобы кол-во сопряженных связей не превышало 30%. Смешанный полимер растворяется в толуоле. Б. Б.

34138 П. Сополимеры полихлоропрена и высыхающих масел. Хафф, Клинч (Polychloroprene copolymers with drying oils. Huff Curtis E., Clynch James H.) [Dominion Rubber Co., Ltd]. Канад. пат. 504807, 3.08.54

Патентуется термич. сополимер высыхающего масла, в качестве которого можно взять растительное масло или жир морских животных с иодным числом от 100 до иодного числа перилового масла, и полихлоропрена, причем полихлоропрен находится в кол-ве 5—20 вес.% от масла. Сополимер получается при нагревании при 205° в течение времени, потребного для образования гомог., вязкой, смолообразной массы, с вязкостью ~90—300—720 *спуаз*, измеренной при 232°. В качестве высыхающего масла можно взять льняное. Т. Ф.

34139 П. Метод получения нитроцеллюлозных лаков. Хан (Verfahren zur Herstellung von Nitrocellulоselacken. Hahn Hans-Jürgen). Пат. ГДР 8199, 8.09.54

Нитроцеллюлозные лаки, политуры и разбавители содержат в качестве высококипящего р-рителя (160—225°) дистиллат, полученный из остатков каталитич. гидрирования фенолов из буроугольного дёгтя. Напр., нитроцеллюлозно-шеллачная политура состоит (в %) из 7,0 коллоксилина, 1,5 трикрезилфосфата, 6,8 шеллака, 68,2 этанола, 4,5 бутанола и 12,0 упомянутого высококипящего дистиллата. Л. Ф.

34140 П. Покровная композиция. Холловей, Янг (Coating composition. Holloway Do-

nald F., Young Harland H.) [Swift and Co.]. Канад. пат. 508623, 28.12.54

Патентуется состав покрывной композиции, в значительной мере противостоящей бактериальному разложению и способной при pH ⩽7 к бесконечному разбавлению (без высаживания водонерастворимого белка), содержащей (в вес. ч.): 15—35 казеина или водонерастворимого растительного белка, 15—35 мочевины, 25—50 воды, 1—5 соли щел. металла фенилоксипроизводного общей ф-лы C_6R_5OX (R — водород, гидроксил, галоид, нитрогруппа, алкил-, арил-, алкарил-, алкокси-или арокси-радикал, X — щел. металл). Упомянутая соль может быть пентахлорфенолятом Na, *o*-фенилфенолятом Na или 2,4,5-трихлорфенолятом Na. Б. Б.

34141 П. Водные композиции протеина сои. Уэр (Aqueous soya bean protein compositions. Ware Harris O.) [Hercules Powder Co.]. Канад. пат. 504838, 3.08.54

Водостойкая покрывная композиция, стойкая против гниения и изменения вязкости, состоящая из протеина сои, водорастворимой соли Zn, Cd или Mg и водн. среды, состоящей из водн. аммиака или р-ра первичных алифатич. аминов. Соль металла присутствует в кол-ве 0,03—0,3 или (0,09—0,12) моля металла на 100 *г* протеина сои. pH композиции ниже ~11. Т. Ф.

34142 П. Процесс изготовления битумных эмульсий (Process for the preparation of bitumen emulsions) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 724318, 16.02.55 [Paint, Oil and Colour J., 1955, **127**, № 2950, 1121 (англ.)]

Патентуется способ получения битумных эмульсий типа «масло в воде» с добавками. Добавки состоят из 0,5—10% мыл щел. металла или аммонийных мыл нафтеновых к-т со средним мол. в. 250 (или лучше 400) и следов способного к диспергированию в воде мыла, полученного из таллового, хлопкового или соевого масел, сардиночного жира, а также из канифоли, линолевой, абиетиновой и линоленовой к-т. М. В.

34143 П. Получение эмульсий поливиниловых эфиров. Уорсон (Production of emulsions of polyvinyl ester polymers. Warson H.) [Vinyl Products Ltd]. Англ. пат. 697452, 23.09.53 [Paint Manufact., 1953, **23**, № 11, 384 (англ.)]

Получение улучшенной эмульсии сложных поливиниловых эфиров происходит в таких условиях, что или кислотный, или спиртовой остаток содержит винильную группу. Эфиры (винилацетат, акрилат) диспергируют без стирола в водн. среде, содержащей соль щел. металл. или аммония кротоновой, фумаровой, итаконовой или малеиновой к-т. Эмульсия нагревается с добавкой перекисного катализатора (персульфата Na) или без нее. В качестве диспергирующих агентов и или эмульгаторов могут быть введены метакриловые сополимеры. Эмульсия содержит также пластификатор. К. Б.

34144 П. Порошок SiO_2, покрываемый кремнийорганическими соединениями. Уагнер (Coated silica powder. Wagner George H.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2705206, 29.03.55

Способ получения водоотталкивающего порошка SiO_2 (I) заключается в обработке (в присутствии воды) ди- или трихлорсиланом I, имеющего большую удельную поверхность. При этом I покрывается продуктом гидролиза хлорсилана, соответственно, силандиолом или силанолом. Обработанный I при т-ре 150—500° подвергают воздействию паров ненасыщ. алифатич. углеводорода для образования продукта присоединения последнего к продукту гидролиза. Б. Ш.

34145 П. Производство красной окиси железа (Manufacture of red iron oxides) [Reckitts (Colours), Ltd]. Англ. пат. 717938, 3.11.54 [Paint, Oil and Colour J., 1954, **126**, № 2932, 1483 (англ.)]

Патентуется способ произ-ва очень ярких красных окисей железа, содержащих 1—5% гидратной воды. Окиси — мягкие пигменты не содержат окалины и солей. Вначале образуют «затравочный» осадок, затем металлич. Fe окисляют воздухом при 75—80° в жидкой среде. Fe (2+)-соль, напр. сульфат, добавляют к щелочи (каустич. сода), осадок окисляют при помощи Cl_2, O_2, $MClO_3$, M_2CrO_4, $KMnO_4$ и т. д. в переменных кислых и щел. условиях при т-ре ~16° в течение 10—15 мин. до образования «затравки». Получают пигмент от цвета желтой до цвета темной индийской красной; применяют для типографских красок, каучука и линолеума. Б. Ш.

34146 П. Неосаждающаяся, термостойкая кумароноинденовоалюминиевая краска. Бронстейн (Nonflaking heat resistant coumaroneindene aluminum paint. Braunstein Morris) [The Sheffield Bronze Paint Corp.]. Пат. США 2694691, 16.11.54

Железный лист покрывают композицией, состоящей (в вес. ч.) в основном: из 8—14 нафтената Ca, 112 кумароноинденовой смолы, 10—50 парафинового масла, 250—350 ароматич. углеводорода (р-рителя) и алюминиевой пудры, взятой в кол-ве, достаточном для получения краски, содержащей ~0,9 *кг* металлич. алюминия в 3,78 *л* краски. Т. Ф.

34147 П. Алюминиевый пигмент в качестве ингибитора ржавчины. Бабкок, Ретуиш (Rust inhibitive aluminum pigment composition. Babcock Gordon M., Rethwisch Francis B.) [Reynolds Metals Co.]. Пат. США 2701772, 8.02.55

Краска содержит чешуйчатый Al-пигмент и $SrCrO_4$ в различных соотношениях (соответственно, от 4 : 1 до 1 : 1) и полимеризованное масляно-смоляное связующее в кол-ве, достаточном для получения краски, пригодной для нанесения кистью. Б. Ш.

34148 П. Светящиеся лаки и композиции, способ их производства, их применение и полученные в результате изделия. Пеккери (Laques et compositions fluorescentes, procédé pour leur fabrication, applications de ces laques ou compositions et produits conformes a ceux obtenus. Pecquery M.). Франц. пат. 1065432, 25.05.54 [Teintex, 1955, **20**, № 2, 137 (франц.)]

Способ состоит в осаждении при обычной т-ре к-той, напр. H_2SO_4 (66°Bé), смеси, содержащей натуральную, или синтетич. смолу, напр. виниловую или акриловую, ацетилцеллюлозу или гуммиарабика и светящий состав (желательно растворимый в воде), фильтровании и сушке полученного лака. К-та применяется в кол-ве 5—30% от веса смолы. Б. Б.

34149 П. Огнестойкий покровный материал. Сакураи (Fire-resistant coating material. Sakurai Takakage). Япон. пат. 982, 25.02.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 22, 14050—14051 (англ.)]

Типичный состав композиции (в ч.): 5 продукта конденсации мочевины-тиомочевины с HCHO, 2,5 фосфата мочевины, 1 $H_2N(CH_2)_4NH_2 \cdot H_2SO_4$, 0,5 крахмала, 1 H_2O, 1 Al_2O_3 и 0,3 NH_4Cl. Б. Б.

34150 П. Получение шпаклевки. Нильсен (Process for making filler. Nielsen J. L.). Англ. пат. 722272, 19.01.55 [Paint, Oil and Colour J., 1955, **127**, № 2943, 665 (англ.)]

Шпаклевка содержит мел, крахмал и высыхающее масло с сиккативом. Крахмал может быть из ржаной муки, кукурузы (маиса) или картофеля. В качестве масла применяют льняное масло или сельдяной жир, в качестве сиккатива — линолеат Co или нафтенат Mn. Шпаклевка предназначена для нанесения на дерево, кирпич, бетон и т. д. для улучшения адгезии силиката Na. Б. Ш.

34151 П. **Усовершенствованное устройство и способ для придания адгезионных свойств поверхностям, не имевшим их** (Procédé et dispositif perfectionnés pour traiter des surfaces non adhérentes afin de les rendre adhérentes) [Traver Corp.]. Франц. пат. 1065670, 28.05.54 [Peintures, pigments, vernis, 1954, **30**, № 11, 934 (франц.)]

Для улучшения адгезии поверхность подвергают действию электростатич. поля, после чего наносят на нее покрытие. Б. Б.

34152 П. **Аппарат для нанесения на поверхности высоко- или низковязких жидкостей. Сандерсон** (Apparatus for use in depositing liquids of high or low viscosity on surfaces. Sanderson J. C.) [Mc Corquodale Colour Display, -Ltd]. Англ. пат. 713856, 18.08.54 [Paint Manufact., 1954, **24**, № 11, 406 (англ.)]

Аппарат состоит, в основном, из опорной плиты для окрашиваемого предмета, формы, имеющей одно или более углублений на поверхности, в которые помещается окрашиваемый предмет. Каждое углубление имеет отверстие, соединенное с резервуаром, снабжающим окрашивающим материалом, и приспособление для отсасывания воздуха. Т. Ф.

34153 П. **Способ удаления полиорганосилоксановых покрытий с поверхностей, покрытых оловом. Стеблтон** (Method of removing a siloxane resinous coating from a tin surface. Stebleton Leo Frederick) [Dow Corning Corp.]. Пат. США 2710843, 14.06.55

Для удаления отвержденных полисилоксановых покрытий с поверхностей, покрытых оловом без разрушения последнего, покрытие обрабатывают 0,75—1%-ным р-ром гидроокиси щел. металла (KOH или NaOH) в жидком простом эфире гликоля, который содержит <1 вес.% воды и имеет т-ру вспышки в открытой чашке $\geqslant 90°$. Кол-во щелочи берется таким, чтобы р-р имел $pH \geqslant 11$. Эфир имеет ф-лу $RO(R'O)_n X$, где R — алкил или моноциклич. арил, R' — алкилен, содержащий 2—3 атома C, $n \geqslant 1$ и X—H, алкил или моноциклич. арил. Молекула эфира в целом имеет $\geqslant 7$ атомов C. Полное удаление покрытия достигается за 30 сек. —2 часа в зависимости от т-ры обработки. Кроме щелочей можно также использовать 4%-ный р-р триметилбензилгидроокиси аммония. Напр., покрытие из полиметилфенилсилоксановой смолы после горячей сушки погружают при 102° в 1%-ный р-р NaOH (или KOH) в монометиловом эфире трипропиленгликоля. Через 1 мин. происходит полное удаление пленки без разрушения оловянного подслоя. А. Ж.

34154 П. **Восстановители для покрытий. Монро** (Perfectionnements relatifs á une composition pour revêtements. Monroe Kenneth P.). Франц. пат. 1047871, 17.12.53 [Peintures, pigments, venis, 1954, **30**, № 5, 410 (франц.)]

Композиция состоит из р-ра кислой смолы, полученной путем последовательной этерификации полигидроксифенола жирной галоидкислотой и галоидаралкилом. Н. А.

34155 П. **Печатная краска в пасте для водорастворимого пигмента. Убуаки** (Printing paste for water-soluble pigment. Ubuaki Kyoichiro). Япон. пат. 2885, 26.05.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 7, 5001 (англ.)]

10 вес. ч. поливиниламина суспендируют в воде и нейтрализуют HCl, или CH_3COOH. Р-р обрабатывают 10 вес. ч. гексаметилентетрамина в небольшом кол-ве воды и 5 вес. ч. конц. водн. р-ра Na-целлюлозогликолата. Полученный р-р смешивают с 30% фталоцианинового синего. М. В.

См. также: 34031

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ. ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

34156. **Распределение компонентов в растительной клеточной стенке. IX. Распределение лигнина в клеточной стенке обычной и деформированной древесины ели и некоторых твердых пород. X. Распределение вещества в клеточных стенках шведской ели и березы. Ланге** (The distribution of the components in the plant cell wall. The distribution of lignin in the cell wall of normal and reaction wood from spruce and a few hardwoods. Mass distribution in the cell wall of swedish spruce and birch. Lange Paul W.), Swensk paperstidn., 1954, **57**, № 15, 525—532; 533—537 (англ.)

Сообщение IX. Методом УФ-микроспектрографии изучено распределение лигнина (I) в клеточной стенке нормальной древесины ели, ясеня, бука, березы и вяза и деформированной древесины ели (зона сжатия), красного вяза (зона растяжения). Найдено, что I отлагается преимущественно в срединной пластинке (II). Кон-ция I в наружной части вторичного слоя (ВС) составляет лишь 15—20% от конц-ии I в II. Лигнификация ВС стенки у твердых пород меньше, чем у ели. ВС клеточной стенки деформированной древесины содержит небольшие кол-ва I.

Сообщение X. При помощи микрорентгенографич. метода установлено, что II клеточной стенки гораздо более пориста, чем ВС состоящий из 70—80% целлюлозы и из 20—30% I. Методика и техника исследования описана Ланге (Lange P. W., Svensk Papperstidning, 1950, **53**, 749). См. VIII ч., РЖХим, 1955, 12711. Г. С.

34157. **Модификация аппарата для определения объемного веса древесины по Нитхаммеру. Маширевич** (Модификациjа апарата за одређивање запреминске тежине дрвета по Н. Niethammer-у. Маширевића Борђа), Гласник Хемиског Друштва, 1953, кн. 18, № 5, 295—300 (серб.; рез. англ.)

Сущность модификации аппарата Нитхаммера для получения более точных результатов при определении объемного веса древесины у образцов малого диаметра заключается в присоединении бюретки к сосуду, в который погружают древесину. Уровень воды в сосуде поддерживают постоянным при помощи уровня, вся же вытесняемая вода поступает в бюретку. Потребная степень точности объема вытесненной воды достигается выбором соответствующей бюретки. Калибрования сосуда, в который погружается древесина, не требуется. А. С.

34158. **Использование древесных отходов. Корне-д'Эльциус** (L'utilisation des déchets de bois. Cornet d'Elzius Charles), Bull. Soc. roy. forest. Belgique, 1955, **62**, № 6, 273—298 (франц.)

Рассмотрены способы переработки порубочных остатков и отходов деревообрабатывающей пром-сти в ряде европейских стран (сухая перегонка, гидролиз, получение целлюлоз, плит, брикетов). Н. Р.

34159. **О широком использовании древесины, как технического сырья. Часть I. Лесохимическая промышленность. Льюис** (Problems affecting the wider use of wood as a technical raw material. Part 1. The wood chemical industry. Lewis Harry F.), Paper Ind., 1954, **35**, № 10, 1115—1117 (англ.)

Указаны основные направления для использования отходов древесины и отработанных щелоков (получение экстрактивных в-в, обычная сухая перегонка и в псевдоожиженном состоянии, гидролиз, гидрирование древесины и лигнина). М. Ш.

34160. **Улучшить качество древесноуксусного порошка. Савиных П. К.**, Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 4, 26—27

Предлагается пересмотреть ГОСТ 848-41 и технич. условия № 52—52 на уксусно-кальциевый порошок и ввести в них дополнительные показатели (окисляемость, органич. примеси). Ограничение содержания в порошке окисляющихся в-в, органич. примесей, избыточной извести позволит повысить качество порошка. Л. М.

34161. **Смолы термолиза древесины и их использование. Тищенко Д. В.,** Тр. ин-та лесохоз. проблем АН ЛатвССР, 1955, **8**, 149—156

Обзор проведенных исследований по получению из растворимой смолы уксусной к-ты, пирокатехина, литейных крепителей, этилового спирта и др.; из отстойной смолы — фенолов и на их основе антисептиков, гербицидов, синтанов; указан способ выделения гваякола из смеси этих фенолов и путь для получения свободных одно- и многоатомных фенолов. Л. Г.

34162. **Получение флотационного масла окислением сухоперегонного скипидара кислородом воздуха. Шкодо А. А., Пастушеня И. В.,** Гидролизная и лесохимич. пром-сть, 1955, № 5, 13—15

При окислении в лабор. условиях очищ. сухоперегонного скипидара уд. в. 0,860—0,865 (с предварительной отгонкой фракций, кипящих до 115°) в течение 24 час. получен продукт с уд. в. 0,930—0,932, содержащий до 50% терпеновых спиртов. Опыты были воспроизведены в производственных условиях с получением флотомасла в кол-ве 80—82% от загрузки. Результаты испытаний этих флотомасел на обогатительных ф-ках Министерства цветной металлургии положительны. Л. М.

34163. **Пути использования кислых вод газогенераторных станций древесного топлива. Чалов Н. В.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 4, 14—16

На 1000 *нм*³ газогенераторного газа выделено из газопровода сырого газа 124,63 *кг* кислых вод, содержащих в среднем 15,27% растворимой смолы и 3,83% уксусной к-ты. Предложены 2 схемы первичной переработки кислых вод. По 1-ой схеме кислая вода перегоняется в 3-корпусном аппарате с извлечением уксусной к-ты из соковых паров циркулирующим р-ром уксуснокислого кальция и обезвреживанием вторичных сбросных вод. В циркуляционный бачок добавляется известковое молоко в таком кол-ве, чтобы при поступлении р-ра уксуснокальциевой соли в абсорбер он содержал 1,0—1,8% $Ca(OH)_2$. По 2-ой схеме применяется 2-корпусная выпарка, соковый пар 2-го корпуса, после извлечения из него уксусной к-ты в адсорбере поступает на увлажнение воздуха, подаваемого в газогенераторы, а конденсат сокового пара 1-го корпуса используется для приготовления известкового молока. В результате такой переработки кислой воды получен продукт, содержащий 69—70% растворимой смолы, 4—6% уксусной к-ты и 24—28% воды. Из р-ров уксуснокальциевой соли получен порошок, содержащий (в %): 74,1 $Ca(COOCH_3)_2$, 1,36 муравьинокислого кальция и 13,2 смолистых нелетучих примесей. Растворимая смола содержит ~30% углеводов. Л. М.

34164. **Влияние глубины подновки на смолопродуктивность сосны при подсочке. Оловенников Ю. Б.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 5, 11—13

34165. **Водный бассейн для хранения живицы в бочках. Василевский И. И.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 1, 18—19

Описано устройство водн. бассейна для хранения живицы в деревянных бочках в летнее время. Надземный или подземный бассейн емк. 2000—3000 *т* имеет кирпичные стены и бетонное дно. Внутренняя поверхность покрыта железом. Бассейн разделен на несколько отделений, в которые укладываются ярусами при помощи подъемного крана бочки с живицей. После укладки в каждое отделение первого яруса бочек заливают воду до уровня 0,8—0,9 высоты бочек, затем укладывают второй ярус и снова заливают водой. При таком способе хранения живицы ее потери снижаются до 1,09% против 2,50% по норме. Л. К.

34166. **О транспортировке и хранении живицы. Гурич Н. А., Ясинский Б. Н.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 2, 8—9

Перечислены новые виды тары для живицы: железные бочки с отъемным дном, изготовляемые из обычной листовой стали толщиной 1,5 *мм*, металлич. контейнеры емк. 1 *м*³, железнодорожные цистерны, их устройство. Описаны склады для бестарного хранения живицы на з-дах. » Л. К.

34167. **Исследование физико-химических изменений, происходящих при хранении скипидара и канифоли. Просинский, Пшибыляк** (Badania nad fizyko-chemicznymi zmianami zachodzącymi podczas przechowywania terpenstyny i kalafonii. Prosinski Stanislaw, Przybylak Antoni), Sylwan, 1955, **99**, № 1, 85—92 (польск.)

Хранение скипидара в условиях доступа света приводит к быстрому ухудшению его качества (повышению кислотного числа и интенсивному окрашиванию). Аналогичные изменения свойств скипидара происходят и при его хранении в темноте, но протекают медленнее, чем на свету. Показатели канифоли за 6 месяцев хранения не изменились. Л. П.

34168. **Состав отечественных скипидаров. Бардышев И. И.,** Тр. ин-та лесохоз. проблем АН Латв ССР, 1955, **8**, 127—132

Обзор. Показано, что отечественные скипидары представляют более сложные смеси, чем считалось ранее. Установлено присутствие во всех скипидарах β-пинена и β-мирцена. Углеводородная часть всех видов скипидаров из сосны обыкновенной, за исключением сульфатного и гидролизного скипидаров, имеет одинаковый качественный, но различный колич. состав. Л. Г.

34169. **Применение свежих сосновых пней для получения канифольно-скипидарных продуктов. Медников Ф. А.,** Тр. Ин-та лесохоз. проблем АН ЛатвССР, 1955, **8**, 139—148

Ошкуривание свежих сосновых пней приводит за 2 года к увеличению смолистости заболони до 5—7%; ошкуривание комлевой части стволов сосны соответственно до 8—12%. Выход получаемого скороспелого осмола составляет 30—40 складочных *м*³ с 1 *га* сосновых вырубок. Рассматривается вопрос о выборочной корчевке более смолистых (имеющих крупное ядро) свежих пней. Л. Г.

34170. **Батарейно-противоточный способ экстракции канифоли. Чудинов В. И.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 1, 16—17

В качестве р-рителя принят бензин «калоша». Основная масса смолистых в-в извлекается за первые 3 часа. Цикл экстрагирования 7 час., полный оборот экстрактора 8,5 час. Режим батареи: давление в головном экстракторе 2 *ат*, т-ра 112,6°, конц-ия мисцеллы 91,5 *г/л*, давление в хвостовом экстракторе 4,25 *ат*, т-ра 70°, конц-ия мисцеллы 1,2%. Л. К.

34171. **Исследования канифоли. II. О кристаллизации канифоли из таллового масла при проклейке по способу Бевойда. Ялава** (Hartsitutkimuksia. II. Mäntyhartsin kiteytymisestä Bewoid-lūmauksessa. Jalaķa P. O.), Paperi ja puu, 1955, **37**, № 2, 23—28 (фин.; рез. англ.)

Талловая канифоль (ТК) применима для проклейки бумаги по способу Дельтирна, но при использовании ее в клеях, содержащих свободную канифоль по способу Бевойда, появляются трудности, вызываемые в первую очередь склонностью канифоли к кристаллизации и высокой т-рой плавления закристаллизованной канифоли. Нагревание ТК улучшает ее проклеивающие

свойства. При нагревании ТК в течение 2,5 час. при 300° происходит изомеризация, диспропорционирование и декарбоксилирование смоляных к-т, в основном абиетиновой, а в присутствии воздуха также и окисление. Продукты декарбоксилирования уменьшают склонность к кристаллизации. Нерастворимые в петр. эфире в-ва (оксикислоты) также уменьшают кристаллизацию. Жирные к-ты в кол-ве 0—10% заметно не влияют на кристаллизацию канифоли. Из канифоли, прогретой в течение 0,5—2,5 часа при 300°, можно без затруднений готовить клей по способу Бевойда. Проклеивающие свойства канифоли не уменьшаются при изомеризации и диспропорционировании смоляных к-т, но несколько падают при декарбоксилировании. Окисление смолы не уменьшает, а скорее увеличивает клеящую способность. Сильное окисление и декарбоксилирование (нагревание свыше 2,5 часа) уменьшают способность канифоли к эмульгированию. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 30490. М. Т.

34172. **Выделение экстрактивных веществ из древесины и их использование. Андерсон** (Recovery and utilization of tree extractives. Anderson Arthur B.), Econ. Bot., 1955, **9**, № 2, 108—140 (англ.)

Обзор работ в области изучения состава, методов выделения и использования живицы, дубителей, красителей камедей, эфирных масел и других соединений, экстрагируемых из древесины. Библ. 58 назв. Н. Р.

34173. **Горизонтальная перколяция позволяет увеличить выработку спирта. Ершов А. Б., Шаревская Е. Е., Котрехова А. П., Юрьев А. И., Савиных Е. А., Гринштейн И. М.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 5, 3—4

Указаны видоизменения в гидролизаппарате для осуществления перколяции с горизонтальным потоком. Гидролиз с горизонтальной перколяцией сокращает на 30—35% время варки и на 17% время полного оборота аппарата; увеличивает на 40% среднюю скорость выдачи гидролизата при неизменном выходе и конц-ии редуцирующих в-в в нейтрализате. Отмечается скопление лигнина в трубе для подачи варочной к-ты, устраняемое промывкой трубы до загрузки и периодич. промывкой под давлением. Л. М.

34174. **Батарейный гидролиз древесины с горизонтальной перколяцией. Зыбин С. Е.,** Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1955, № 5, 16—17

Опытами, проведенными на Хорском гидролизном з-де, подтверждена целесообразность перевода з-дов на работу по батарейному методу с горизонтальной перколяцией. Оборачиваемость гидролизаторов повышена на 20—30%, улучшено использование сырья, показана возможность снижения гидромодуля до 7—8 против 10—11. Переоборудованный гидролизаппарат имел боковое расположение трубы (диам. 100 *мм*) для подачи варочной к-ты и четырехлучевое фильтрующее устройство из 50-*мм* труб. При работе по батарейному методу варочная к-та подавалась в хвостовой гидролизаппарат, откуда гидролизат через пережимной коллектор и распределитель варочной к-ты направлялся в головной аппарат. Из головного аппарата гидролизат через испаритель отбирался на нейтр-цию. Л. М.

34175. **Сбраживание сульфитного щелока с магниевым основанием. Хуторщиков И. С., Лещенко И. Г.,** Техн. информация по результатам н.-и. работ Ленингр. лесотехн. акад., 1955, № 22, 37—42

Щелок после сульфитной варки содержит 48—52% органич. в-в (от веса древесины), из них 20—30% сахаров. В лабор. опытах щелок перед сбраживанием продували воздухом 5—6 час. при т-ре ~50° и нейтрализовали до pH 4,9—5,2. Для нейтр-ции применяли MgO, $MgCO_3$ и $CaCO_3$. Сахаристую часть щелока сбраживали при 28—30°, в течение 36 час. Выход спирта 26,3—31,0 *л* на 100 *кг* редуцирующих в-в в зависимости от в-ва, взятого для нейтрализации. А. Х.

34176. **О нейтрализации и сбраживании сульфитного щелока в лаборатории. Ниппе, Хильмер, Вайдлер** (Beiträge zur Neutralisation und Vergärung von Sulfitablauge im Laboratorium. Nippe Waldemar, Hillmer Armin, Waidler Anita), Das Papier, 1955, 9, № 17—18, 419—422 (нем.; рез. англ., франц.)

Разработан и проверен новый лабор. метод нейтр-ции сульфитного щелока на холоду путем прибавления р-ра NaOH или известкового молока в кол-ве, предварительно устанавливаемом с помощью обратного титрования. Метод отличается хорошей воспроизводимостью, быстротой выполнения и отсутствием потерь сахара. При таком методе нейтр-ции слабо связанная сернистая к-та отщепляется в значительно больших кол-вах, чем при других известных методах (шведский стандартный, немецкий и др.), вследствие чего достигается более высокая степень сбраживания. В. В.

34177. **Гидролиз лузги гречихи. Дудкин М. С., Шкантова Н. Г.,** Тр. Одесск. технол. ин-та им. И. В. Сталина, 1955, **7**, 161—165

Для выяснения оптимальных условий кислотного гидролиза лузги рядовой гречихи (влаги 10%, золы 2,72%, клетчатки 51,7%) проведен одноступенчатый гидролиз р-рами H_2SO_4 различной конц-ии при 97—98°. При гидролизе лузги в течение 30 мин. с увеличением конц-ии H_2SO_4 до 10% выход восстанавливающих сахаров (I) достигает для неизмельченной лузги 25,6%, для измельченной (средний диаметр частиц <0,05 *мм*) 30,5%. При гидролизе неизмельченной лузги 2%-ной H_2SO_4 в течение 0,5, 1, 1,5, 2, 4 и 6 час. получен выход **I**, соответственно 5,0; 9,5; 12,3; 17,3; 21,0 и 22,5%. Г. Н.

34178. **Невымываемые мышьяксодержащие соли. Средства для антисептирования древесины. Бавендамм, Бельман** (UA-salze. Holzschutzmittel. Bavendamm W., Bellmann H.), Holz Roh- und Werkstoff, 1953, **11**, № 10, 413—416 (нем.)

Приведена спецификация невымываемых As-содержащих солей для антисептирования древесины; указаны их состав, свойства, назначения, методы испытания. Библ. 31 назв. Г. С.

34179. **Хранение лиственной древесины северных пород в бревнах и пачках. Хансбраф** (Storage of northern hardwood logs and bolts. Hansbrough J. R.), J. Forest Prod. Res. Soc., 1953, **3**, № 3, 33—35, 92 (англ.)

Для сохранения древесины от грибных заболеваний и насекомых рекомендуется: опрыскивание торцов бревен фунгицидами и покрытие защитной замазкой, предотвращающие испарение влаги из древесины и ее растрескивание. Рекомендуется также опрыскивание бревен водой или погружение их в воду. С. И.

34180. **Изучение возможности получения целлюлозы из мангровой древесины. Кёппен, Коэн** (Pulping studies of five species of a mangrove association. Koeppen A. von, Cohen W. E.), Austral. J. Appl. Sci., 1955, **6**, № 1, 105—116 (англ.)

Исследован хим. состав образцов древесины *Rhizophora apiculata* Bl., *Camptostemon schultzii* Mast, *Sonneratia acida* L. f., *Bruguiera gymnorrhiza* (L.) Lamk, *Excoecaria* L., и установлено, что для получения целлюлозы сульфатным способом пригодны *C. schultzii*, *S. acida* L. f., *Excoecaria* L., остальные виды древесин менее пригодны для этой цели. Выход целлюлозы 49,3—50,3%; она сходна или даже лучше целлюлозы из *E. regnans*. Л. М.

34181. **Тропические лиственные породы древесины для целлюлозной и бумажной продукции. Карамчандани** (Tropical hardwoods for pulp paper products. Karamchandani K. P.), Indian Forester, 1955, 81, № 7, 424—426 (англ.)

Обзор по вопросу получения полуцеллюлозы из древесины тропич. лиственных пород и ее применения. Библ. 14 назв. С. И.

34182. **Усовершенствование процесса варки сульфитной целлюлозы с 65%-ным выходом ее для производства газетной бумаги. Сильвер, Бит** (Development of 65 per cent yield sulphite for newsprint furnish. Silver F. P., Beath L. R.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1953, 54, № 3, 215—219, 224 (англ.)

Варочный котел для произ-ва сульфитной целлюлозы с высоким выходом оборудован спец. продувными соплами, делающими выдувку совершенно незатруднительной. Наличие в размольной аппаратуре курлатора обеспечивает интенсивный размол ее до получения массы надлежащего качества, прочности, чистоты и садкости. Бумага, изготовляемая из такой целлюлозы, соответствует по качеству бумаге, изготовленной из целлюлозы обычной варки. Поведение массы на бумагоделательной машине и в печати такое же. Е. Г.

34183. **Изучение изменений распределения молекулярного веса целлюлозы в процессе варки древесины. Собуэ, Мацудзаки, Фукунага** (木材の蒸解における纖維素重合度分布の變化について. 祖父江寛, 松崎啓, 福永和夫), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Text. and Cellulose Ind. Japan., 1955, 11, № 4, 177—181 (япон.; рез. англ.)

При исследовании сульфитной целлюлозы, полученной из буковой древесины в различных условиях (варочная к-та содержала 6,92% SO_2, 1,52% связанного SO_2, максим. т-ра варки 140 , время варки 10 час. 30 мин., 12 час. и 12 час. 45 мин.), установлено, что с увеличением времени варки увеличивается кол-во фракций целлюлозы низкой степени полимеризации (СП), снижается содержание лигнина при незначительном снижении содержания пентозанов. Коэфф. неоднородности целлюлозы, с увеличением времени варки, падает (0,89—0,70—0,50). Коэфф. неоднородности получался сравнением СП (вычисленной по средней вязкости) и СП вычисленной на основании осмотического давления р-ров нитроцеллюлозы в ацетоне. М. Б.

34184. **Новый крафт-целлюлозный завод в системе объединения Вейерхаузера. Гаррис** (New kraft pulp mill integrated into Weyerhaeuser's operations. Harris K. F.), Paper Ind., 1954, 35, № 11, 1204—1209

Новый крафт-целлюлозный з-д работает в системе с лесопильными з-дами, используя всю непригодную для лесопиления древесину и отходы. Окорка древесины и рубка отходов в щепу производится на лесопильном з-де, откуда щепа доставляется на целлюлозный з-д транспортерами с ближних лесопильных з-дов и с дальних по железной дороге. Щепа хранится в бункерах. Улавливание твердых частиц из сдувочных газов и их дезодорация производится в спец. установках. Сточные воды отстаиваются (~2 дней) в осадительном бассейне, расположенном на острове, затем спускаются в реку. Описано устройство целлюлозного з-да и бумажной ф-ки. Производительность з-да 250 *т/сутки*. С. И.

34185. **Уничтожение запахов сульфатцеллюлозных заводов. Де-Хас, Хансен** (The abatement of kraft mill odors. De Haas G. G., Hansen G. A.), Tappi., 1955, 38, № 3, A 134 (англ.)

Уничтожение или ослабление запаха, сдувочных газов от варочных котлов сульфатцеллюлозных з-дов достигается их пропусканием через слабый черный щелок с последующим окислением, сжиганием в спец. печах и окислением хлором сточных вод отбельного цеха. Первый способ не обеспечивает полного уничтожения запаха. Введены в действие две производственные установки, работа которых основывается на сочетании описанных способов. М. Б.

34186. **Процесс «Isogrand» для изготовления целлюлозной массы из древесины лиственных пород. Вильер** (Le procédé «Isogrand» pour la fabrication de pate cellulosique a partir des bois feuillus. Villière A.), Bois et forêts trop., 1955, № 39, 45—48 (франц.; рез. англ., исп.)

Сущность нового способа изготовления массы из древесины лиственных пород и однолетних растений заключается в ее измельчении и последующей хим. обработке. Измельченную древесину для делигнификации обрабатывают 3 мин. хлорирующим р-ром и затем слабым р-ром щелочи для растворения хлорлигнина. Если обработку вести при pH 2,8—3,2, целлюлоза не разрушается и сохраняет свои свойства. Для однолетних растений достаточно одного цикла обработки, а для древесины могут потребоваться 2—3 цикла. Все операции проводятся под обычным давлением и без нагрева, они оформлены в виде непрерывного процесса на полузаводской установке производительностью 25 *кг* массы в 1 час. Выход массы 40—70%. Избыток щелочи регенерируется. Стоимость массы в основном определяется стоимостью электроэнергии и соли для электролиза. Из полученной массы изготовлена бумага удовлетворительного качества. Использование нового способа позволит решить проблему переработки смесей древесины различных лиственных пород. В. В.

34187. **Полуцеллюлоза, возможности ее промышленного применения и сбыта. Фредериксен** (Halvkemisk massa och dess möjligheter på massamarknaden. Frederiksen Olaf), Svensk papperstidn., 1955, 58, 3, 94—96 (швед.)

Полуцеллюлоза из лиственной древесины (осина, береза, бук, дуб) получается с выходом 65—90%. Она применяется для бумажного литья, выработки газетной бумаги, картона и папки. Рассмотрены ее свойства и вопросы отбелки. Э. Н.

34188. **Производство бумаги из соломы и багассы. Вильямс** (Manufacture of paper from straw and bagasse. Williams A. E.), Chem. and Process Engng, 1954, 35, № 7, 209—211 (англ.)

Солому подвергают предварительной резке и очистке от пыли, зерна и грязи с помощью воздуха, отпыловочных барабанов и трясущихся сит. Далее соломенную сечку смешивают с варочной жидкостью (~11% NaOH) и механически подают в варочную башню. Сварная стальная башня высотой 13,5—21 *м* имеет в нижней части паровую рубашку, так что т-ра массы постепенно повышается. Время пребывания сечки в башне 2 часа. Выгрузку производят непрерывно, при этом материал разбавляют горячей водой. Полученную таким образом полуцеллюлозу промывают далее в одну или две ступени на вакуум-фильтрах, отжимают на винтовых прессах и используют для произ-ва грубых сортов бумаг и картонов. Для получения же хороших бумаг полуцеллюлозу рафинируют и отбеливают в башнях хлорирования в одну или две ступени (расход хлора ~12%). Далее целлюлозу промывают, нейтрализуют и очищают. Выход продукта, в зависимости от вида соломы, 40—46%. Для произ-ва печатных бумаг применяют целлюлозу из соломы в композиции с длинноволокнистой целлюлозой из бамбука или древесины. С. И.

34189. **Отбелка сульфатной целлюлозы из древесины даурской лиственницы. Зайцева А. Ф., Федорищева И. П.**, Бумажная пром-сть, 1955, № 8, 9—11

Из сульфатной целлюлозы (Ц) даурской лиственницы при применении вышеприведенного режима отбелки получена Ц с высокой белизной (90—91%), высоким содержанием α-целлюлозы (91—96%), малой зольностью и высокими механич. свойствами. Режим отбелки: хлорирование (1 час хлорной водой, конц-ия массы 2,5%, 15°, pH 1,8—2,2; расход Cl 65% от общего кол-ва хлора); обработка р-ром щелочи (1% от веса волокна, в течение 1 часа, т-ра ~20°); промывка волокна водой до нейтр. р-ции; гипохлоритная отбелка в 2—3 ступени в щел. среде (pH 9,5—10,5; конц-ия массы 9%; 28—30°, для первой ступени и 38—40° для последующих, расход хлора 1% от веса волокна); кисловка отбеленной Ц (1 час, конц-ия массы 7%; 15°). Показана целесообразность проведения предварительной водн. экстракции древесины (получается мягкая, легко белимая Ц с большим содержанием α-целлюлозы и меньшим пентозанов) и возможность совместной сульфатной варки древесины даурской лиственницы и сосны при весовом соотношении (1 : 1). Л. М.

34190. **Современные направления в развитии отбелки целлюлозы. Рихтер** (Present tendencies in the development of pulp bleaching. Richter Johan), Svensk papperstidn., 1953, 56, № 14, 548—549 (англ.)

Отбелка ClO_2 и щел. очистка целлюлозы являются наиболее прогрессивным способом отбелки. Отмечается важность подбора материала для изготовления оборудования (фильтры, смесители). Коренных изменений в конструкции применяемого оборудования (Скандинавия, Финляндия, Америка и Канада) не имеется. Видоизменены вакуум-фильтры типа Стриндлунда. Применяются высокопроизводительные вакуум-фильтры типа сгустителей, работающие на больших скоростях и обеспечивающие хорошую промывку. Е. Г.

34191. **Целлюлоза. Франк** (La cellulose. Frank Eugène), Bois et scieries, 1955, 61, № 16, 459, 461, 462 (франц.)

Рассмотрены физ. и хим. свойства целлюлозы и перспективы ее использования в качестве промышленного сырья (произ-во бумаги, искусств. шелка, пластмасс, взрывчатых в-в). В. В.

34192. **Влияние pH среды на электрокинетический потенциал и pH целлюлозы. Юрьев В. И., Позин С. С., Билич Л. Н.**, Техн. информация по результатам н.-и. работ Ленингр. лесотехн. акад., 1955, № 22, 8—12

Измерен электрокинетич. потенциал (ξ) предварительно обеззоленной беленой сульфитной целлюлозы по отношению р-ров HCl — NaOH — NaCl с постоянной ионной силой 0,001 при разных pH. Определение ξ производилось по методу потенциала протекания с учетом поверхностной проводимости. При изменении pH равновесного р-ра от 3,05 до 4,95 ξ возрастает от — 4,9 до — 8,9 *мв*, а затем до pH 8,56 остается примерно постоянным, т. е. изменяется аналогично ξ хлопковой целлюлозы, но имеет меньшую абсолютную величину (для хлопка при pH 5,90 ξ = — 21,4 *мв*). Поскольку ξ отрицателен, pH целлюлозы всегда немного ниже, чем pH р-ра. Измерена также поверхностная электропроводность целлюлозы. С ростом pH р-ра от 3,05 до 4,20 она падает с $3{,}20\cdot10^{-4}$ *ом*$^{-1}$·*см*$^{-1}$ до $1{,}01\cdot10^{-4}$, а затем постепенно повышается до $1{,}90\cdot10^{-4}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$. Л. Г.

34193. **Аномальное поведение бензилцеллюлозы, полученной из египетского хлопка. Рой** (Anomalous behaviour of benzylcellulose prepared from egyptian cotton. Roy Hitendra Bhusan), J. Indian Chem. Soc., 1954, 31, № 10, 721—725 (англ.)

Показано, что при фракционировании бензилцеллюлозы (I), полученной из египетского хлопка (р-ритель — $CHCl_3$, осадитель — спирт), вязкость отдельных фракций меняется незакономерно. Мол. вес, рассчитанный для некоторых фракций по вязкости, значительно больше мол. веса, определенного по осмотич. давлению р-ров этих фракций в $CHCl_3$. Предполагается, что специфич. особенность в фракционировании I может быть объяснена существованием поперечно связанных молекул в примененном египетском хлопке и не зависит от наличия сложно-эфирных связей. Фракционирование, измерение осмотич. давления и вязкости I проводились, как описано ранее (Basu and Roy, J. Sci. Ind. Res., 1952, 11B, 94). Е. Л.

34194. **Современные взгляды на окисление целлюлозы. Корлэцяну** (Concepţii actuale în domeniul oxidării celulozei. Corlăteanu Elena), Ind. lemn., celul. si hârt., 1954, № 12, 457—466 рум; рез. русс.)

Рассматривается вопрос избирательного окисления целлюлозы различными окислителями, а также методы определения функциональных групп и свойства препаратов окисленной целлюлозы. Библ. 16 назв. Л. П.

34195. **Мокрое сжигание отработанного щелока, полученного при производстве целлюлозы. Хансен** (Litt om våtforbrenning av avlut fra cellulosefabrikasjonen. Hanssen Leif J.), Norsk skogind., 1954, 8, № 12, 454—465 (норв.; рез. англ.)

Обзор. Библ. 12 назв. М. Н.

34196. **О затруднениях при производстве ванилина из сульфитных щелоков. Кюршнер Карл**, Ж. прикл. химии, 1955, 28, № 9, 957—968

Обзор методов получения ванилина из сульфитных щелоков и рекомендации для наиболее рационального ведения процесса получения ванилина. Библ. 85 назв. Л. М.

34197. **Упрощенный метод определения клетчатки. Эшман, Потрá** (Filtration der Rohfaser auf Filterpapier, eine Vereinfachung der Methode nach L. Bellucci. Eschmann H., Potterat M.), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1954, 45, № 6, 499—501 (нем.; рез. франц., англ.)

Для упрощения методов Белуччи, ван де Камер'а и ван Глинкель'я определения содержания клетчатки в растительных материалах предлагается волокно отфильтровывать на бумажный фильтр, вместо стеклянного или асбестового. Методика: 0,3—5 *г* исследуемого материала с 35—50 *мл* смеси (КС), состоящей из конц. HNO_3 (90 *мл*) и 80%-ной CH_3COOH (910 *мл*), выдерживается на водяной бане в колбе с обратным холодильником и затем 25 мин. нагревается при перемешивании на голом огне. Горячая жидкость фильтруется через бумажный фильтр Шлейхера и Шюлля № 589 (белая лента). Остаток промывается 5 *мл* теплой КС и 2 раза спиртом и еще 2 раза по 10 *мл* эфира. Фильтр помещается на стекло и волокно смывается в платиновую чашу, сушится на водяной бане, 30 мин. досушивается при 103—105° и взвешивается. Вес сухого остатка без золы представляет вес клетчатки. При большом содержании жира волокно фильтруется через фильтр черная лента, промывается КС, водой и спиртом; фильтр помещается в экстрактор и 30 мин. экстрагируется эфиром. Дальнейшая обработка аналогична указанной выше. М. Н.

34198. **Определение фенольных гидроксильных групп в лигнине. I. Окисление производных гваякола периодатом. Адлер, Хернестам** (Estimation of phenolic hydroxyl groups in lignin. I. Periodate oxidation of guaiacol compounds. Adler Erich, Hernestam Sven), Acta Chem. Scand., 1955, 9, № 2, 319—334 (англ.)

Для определения числа фенольных гидроксильных групп в лигнине предложен метод, основанный на результатах окисления гваякола (I) $NaJO_4$, при котором на 1 моль I образуется примерно 0,92 моля

CH_3OH. Образовавшийся CH_3OH окисляли до CH_2O и определяли колориметрически с хромотроповой к-той. Метод был проверен на производных I, являющихся возможными структурными элементами лигнина мягких древесных пород. А. Ю.

34199. **Куприметрическое определение редуцирующих веществ в сульфитном щелоке. Лацинoй, Рут** (Kuprimetrické stanovení redukujících latek v sulfitovém vyluhu. Laciny Jan, Rut Miloslav), Papir a celulosa, 1955, **10**, № 11, 230—235 (чеш.; рез русс., нем.)

Для определения редуцирующих в-в в отработанном сульфитном щелоке применен р-р $K_2Cu_2Fe(CN)_6 \cdot 2H_2O$. А. Х.

34200. **Макулатура, как заменитель сырья в бумажной промышленности. Грабовский** (Makulatura jako surowiec zastepczy w przemyśle papierniczym. Grabowski Tadeusz), Przegl. papiern., 1955, **11**, № 2, 48—49 (польск.)

Отмечена необходимость увеличения возврата макулатуры в произ-во (в Польше возврат макулатуры составляет 24% против 34% в Чехословакии и 29% в США) и приводится классификация макулатуры по сортам (15 сортов). Л. П.

34201. **Использование хлопчатобумажного тряпья в бумажной промышленности. Неделчева, Малешков, Христов, Анев** (Използуване на памучните парцали в хартиената промишленост. Неделчев М., Малешков Здр., Христов Цв., Анев Анд.,) Техника (София), 1955, № 5, 9—13 (болг.)

Рекомендуется хлопчатобумажное тряпье проваривать при 155° с 1—2%-ным р-ром NaOH и размалывать в слабощел. среде, повышающей реакционную способность волокон. Замена небеленой целлюлозы хлопчатобумажным тряпьем, обработанным в указанных условиях при существующем оборудовании, почти не отражается на качестве и себестоимости вырабатываемой бумаги. З. Б.

34202. **О качестве бумаги для печати. Падрик Э. А.**, Бум. пром-сть, 1955, № 5, 22—23

Перечислены основные недостатки бумаг и их причина. Отмечается необходимость разработки метода быстрого определения влажности, так как это поможет улучшить качество бумаги. Бумажные ф-ки должны вырабатывать бумагу 6,5—7%-ной влажности, поддерживать в помещениях для сортировки и отделки относительную влажность воздуха 65% и упаковывать бумагу во влагонепроницаемую упаковку. Поддержание такой же влажности воздуха в помещениях потребителя и 6,5—7%-ной влажности бумаги будет способствовать устранению неполадок при печатании. М. Ш.

34203. **Пути уменьшения содержания смолы в целлюлозной массе. Смирнов** (Drogi prowadzące do obniżenia zawartości żywicy w masie celulozowej. Smirnow Anatol), Przegl. papiern., 1955, **11**, № 3, 65—71 (польск).

Описаны методы удаления смолы из целлюлозной массы. Часть смоляных к-т можно удалить с помощью $Ca(OH)_2$; благоприятные результаты дает добавка к взвеси небольшого кол-ва $Al_2(SO_4)_3$, а также использование при варках возможно более сухого баланса. Радикальные способы освобождения целлюлозы от смол не найдены. Л. П.

34204. **Размол на дисковых рафинерах. Мюллер-Рид, Штарк** (Über das Mahlen mit Scheibenrefinern. Müller-Rid W., Stark A.), Wochenbl. Papierfabr., 1954, **82**, № 3, 75—84 (нем.)

Исследована работа дискового рафинера и его влияние на размол и свойства полученной бумаги. Размалывали сульфатную и сульфитную целлюлозы на специально сконструированном опытном дисковом рафинере. Изучено: влияние давления при размоле, окружная скорость дисков, конц-ия массы и нагрузка или пропускная способность рафинера. С. И.

34205. **Решение проблемы коррозии в бумажной промышленности. Симор, Габриэл** (Solving corrosion problems in the paper industry with plastics. Seymour Raymond B., Gabriel George P.), Paper Mill. News, 1953, **76**, № 34, 98, 100, 102, 108, 146 (англ.)

Обзор антикоррозионных покрытий на основе химически устойчивых органич. материалов (синтетич. каучук, поливинилхлорид, сополимер винилхлорида и винилацетата) и неорганич. (стойкие цементы), которые могут быть применены в бумажной пром-сти. Библ. 30 назв. М. Ш.

34206. **Битумизированная бумага. Мартон, Серзё** (Bitumenezett papírok. Marton Istvánné, Szerző Ignác), Papir- es nyomdatechn., 1955, **7**, № 4, 116—117 (венг.)

При изготовлении однослойной битумизированной бумаги используется смола с т-рой размягч. 40—50°, наносимая на бумагу, изготовленную из натронной целлюлозы (50, 70 *г/м²*) в кол-ве 18—22 *г/м²* при 150—160°. Для склеивания двухслойной бумаги из венгерских битумов рекомендуется битум К/1-50 (Залайгерсег). Две ленты бумаги (50 *г/м²*) склеиваются 40 *г/м²* битума. Изготовление трехслойной бумаги трудностей не представляет. Г. Ю.

34207. **Производство парафинированной антикоррозийной бумаги для завертывания металлических частей (подшипников качения). Мыслинская, Паленик** (Otrzymanie papieru parafinowanego antykorozyjnego do owijania łożysk tocznych. Myslinska Zofia, Palenik Karol), Przegl. papiern. 1955, **11**, № 6, Buil. I. C. P. 1—2 (польск.)

Для улучшения защитных свойств парафинированной бумаги, отличающейся водо- и воздухонепроницаемостью, рекомендуется введение в нее ингибиторов. Опыты проводились с сатинированной бумагой высокой чистоты, изготовленной из сульфатной финской целлюлозы марки «Кеми», с числом Зибера 60—70. Ингибиторы вводились в бумагу до ее парафинирования. Миним. кол-во ингибитора 5% при pH 7—8. Установлено, что наилучшим ингибитором для бумаги является бензоат натрия. Бумага, высушенная после введения ингибитора, парафинируется обычным путем при 85° до содержания парафина 22—28%. Е. Г.

34208. **Заметки по производству гофрированной бумаги. Куморек** (Uwagi o wyrobie bibułki marszczonej. Kumorek J.), Przegl. papiern., 1955, **11**, № 8, 237—238 (польск.)

Бумага основа (18—20 *г/м²*) вырабатывается из длинного, тощего сульфитцеллюлозного волокна, размолотого до 55° ШР, на самосъемочной машине и наматывается на бобины диам. 50—100 *см*. Для лучшего крепирования рекомендуется отлежка около трех недель. Описан процесс выработки крашеной гофрированной бумаги непосредственно на крепировальной машине и последующее крепирование ее на тех же машинах. Дана схема крепировальной машины малопроизводительной, с продолжительным насыщением бумаги красящим р-ром, и быстроходной со спец. устройством красильно-отжимного приспособления. Е. Г.

34209. **Применение протеина, выделенного из соевых бобов, при поверхностном покрытии бумаг. Холл** (The use of isolated soybean protein in paper coatings. Hall H. R.), Tappi, 1955, 38, № 4, 249—252 (англ.)

Описан способ выделения протеинов (П) из хлопьев и муки соевых бобов (содержание П 44%). Модифицированный П получается вторичным растворением немодифицированного П в щелочах при нагревании.

Оба вида П применяют для поверхностных покрытий бумаг. Немодифицированный П имеет большую вязкость, более темный цвет по сравнению с модифицированным П. Масса для покрытия из немодифицированного П должна приготовляться раздельно от каолиновой суспензии. При нанесении на машине покровного слоя для массы из немодифицированного протеина требуется спец. приспособление. Применение модифицированного П проще. Е. Г.

34210. **Производство качественных картонов на картонных фабриках. Шуэнклер** (Manufacture of quality cartons starts in the board mill. Schwenkler J. J.), Fibre Containers, 1953, 38, № 10, 112, 114 (англ.)

Приведены основные требования, предъявляемые к картону, применяемому в качестве упаковочного средства для многих материалов (однородность по толщине и весу 1 $м^2$, ровность поверхности, отсутствие посторонних включений и скручиваемости), и условия, обеспечивающие хорошие печатные свойства картона, способность воспринимать резку и поверхностную проклейку с малым расходом клеящих в-в. С. И.

34211. **Производство картона для чемоданов в Германской Демократической Республике. Кршепела, Доуда** (Výroba kufrové lepenky v Německé demokratické republice. Křepela Evžen, Douda Jiři), Kozařství, 1955, 5, № 2, 28—30 (чеш.)

Описана технология произ-ва картона для чемоданов на заводе Hartpappenwerke в Ленамюле из бумажной макулатуры с добавкой отходов натронной целлюлозы. Картон, покрытый нитролаком, выпускают 3 сортов: уд. веса 1,13; 1,05; 0,95, с весом 1300—6000 $г/м^2$. Л. П.

34212. **Установка гравитационного сгустителя Коуена на предприятии Iroquois Falls. Мак-Каллок** (The Cowan gravity thickener installation at Iroquois Fales. McCulloch C. D.), Pulp and Paper Mag Canada, 1955, 56, № 3, 196—203 (англ.)

На предприятии Iroquois Falls в 1954 г. установлено 17 новых сгустителей Коуена. Установка требует меньшую площадь при той же производительности, по сравнению с вакуум-фильтрами (0,48 $м^2$ на 1 *т* выработки против 0,72 $м^2$ на 1 *т* для вакуум-фильтров). Все сгустители закрыты алюминиевыми колпаками. Диаметр цилиндра сгустителя 1200 *мм*, ширина 3327 *мм*; отжимной валик имеет диам. 430 *мм*, резиновую рубашку без привода; лезвие шабера из микарты; ванна сгустителя — сварная из листовой стали, облицованная внутри слоем нержавеющей стали; торцы ванны из плексигласса; цилиндр имеет 24 об/мин, мощность двигателя 7,5 *л. с.*, производительность 30—35 *т/сутки*. Установка, состоящая из 17 сгустителей и 4-х вакуум-фильтров, обслуживается только одним человеком. Сгустители Коуена устанавливаются в существующих помещениях, не нуждаются в особых фундаментах, просты по конструкции и надежны в работе. С. И.

34213. **Опыты нанесения на материал горячей расплавленной смолы валком обратного вращения. Бут** (Reverse roll coating experiments with hot melt resins. Booth G. L.), Tappi, 1954, 37, № 7, 157 A—162 A (англ.)

Описана конструкция машины, предназначенной для нанесения на ленточный материал (бумага, ткань) горячей расплавленной смолы. Проводились опыты по нанесению на материал различных смол, напр. смеси низко- и высокомолекулярного полиэтилена с парафином или микрокристаллич. воском, полиамидных смол, парафина, карнаубского воска, асфальта. Б. Б.

34214. **Использование высокопроизводительных сортировок при производстве сульфатной целлюлозы для грубых сортов бумаги. Ратлифф** (Use of high intensity screens in sulphate pulp handling for coarse papers. Ratliff F. Cooper), Tappi, 1954, 37, № 6, 232—235 (англ.)

Обследована работа сортировок системы Линдблата. Установлено, что применение их, по сравнению с сортировками других типов, обеспечивает высокую производительность (500 *т* воздушно сухой целлюлозы в день — 4 сортировки системы Линдблата) и качество целлюлозы, предназначенной для изготовления картона, упаковочной и мешочной бумаги. М. Б.

34215. **Аппарат для автоматического контроля содержания твердых веществ в канифольном клее. Оливер** (Quality control of rosin size emulsion solids by automatic emulsion machines. Oliver Murry), Southern Pulp and Paper Manufacture, 1953, 16, № 4, 76—78 (англ.)

34216 Д. **Исследования в области образования побочных продуктов при ксантогенировании щелочной целлюлозы. Лысенко К. Д.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Ленингр. текстильн. ин-т, Л., 1955

34217 Д. **Исследование возможности использования лигнинсодержащего сырья в производстве ператрового альдегида (промежуточного продукта в производстве папаверина). Григорьев А. Д.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Уральск. политехн. ин-т, Свердловск, 1955

34218 П. **Процесс осахаривания сельскохозяйственных отходов, содержащих целлюлозу** (A process for saccharifying cellulosic material such as agricultural residues) [Council of Scientific & Industrial Research]. Инд. пат. 46576, 6. 53 [J. Scientific and Industrial Research., 1953, 12A, № 8, 401, 404 (англ.)]

Предлагается двухфазный гидролиз с.-х. отходов, содержащих целлюлозу. После гидролиза разб. H_2SO_4 отделяют полученный р-р пентозных сахаров. Остаток после пентозного гидролиза сушат, пропитывают конц. H_2SO_4 и гидролизуют после выдержки при определенной т-ре. М. Ш.

34219 П. **Способ выделения или концентрирования фурфурола из растворов или паров. Шорнинг** (Verfahren zur Abtrennung bzw. Anreicherung von Furfurol aus Lösungen oder Dämpfen. Schorning Paul) [VEB Thüringisches Kunstfaserwerk «Wilhelm Pieck»]. Пат. ГДР 5033, 6.11.53

Содержащие фурфурол (I) р-ры или пары, получаемые, напр., при переработке древесных гидролизатов (в частности, от форгидролиза) или других, содержащих гемицеллюлозы в-в, пропускают в несколько приемов противотоком через слой активированного угля, силикагеля, вофатита и других адсорбентов; затем удаляют I из адсорбента известными способами, а адсорбент используют снова. Таким образом достигается одновременно и извлечение и концентрирование I. Применяя кровяной уголь, напр., можно извлекать I из р-ров с очень малой конц-ией. I легко выделить из адсорбента в чистом виде путем обработки водяным паром, кипящей разб. HCl или органич. р-рителем. В приведенных примерах указывается, что при 3-кратном пропускании р-ра 32,64 *г* I в 2 *л* HCl через слой кровяного угля (высота 36,5 *см*, диам. 3 *см*) извлечено 74% исходного кол-ва I. В другом примере также за 3 ступени из р-ра 75,3 *г* I в 25 *л* 2,5%-ной HCl было извлечено силикагелем 69—74% I. Удаление I из угля и силикагеля достигается путем перегонки, под конец с перегретым водяным паром. Такой способ выделения I значительно экономичнее и проще в осуществлении, чем принятые способы выделения I посредством перегонки. В. В.

34220 П. Способ обесцвечивания древесины (Procédé pour la décoloration des bois) [Ets Marcel Miguet]. Франц. пат. 1047313, 1047314, 14.12.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 45, 10377—10378 (нем.)]

По пат. 1047314, для обесцвечивания пораженной синевой древесины, в частности дубовой, ее погружают не больше, чем на 1 час, в кислотную ванну с $pH<2$, содержащую, в частности, H_2SO_4 или HCl. Затем древесину промывают. По пат. 1047314, для обесцвечивания древесины (напр., дубовой и особенно красного ильма) ее обрабатывают последовательно в окислительной, восстановительной и кислотной ваннах. Напр., древесину погружают на 1,5 часа в ванну с 20%-ным водн. р-ром $CaCl_2$, затем промывают в течение 20 мин. водой и погружают в ванну с 1%-ным водн. р-ром $NaHSO_3$, а затем на 15 мин. в кислотную ванну, содержащую 2 вес % H_2SO_4 (35°Bé) и быстро промывают еще раз водой. В. В.

34221 П. Пленка для склеивания древесины и аналогичных материалов (Film collant servant à coller du bois et des matériaux aimilaires) [Henkel und Cie, G.m.b.H.]. Франц. пат. 1069631, 7.09.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 5, 989 (франц.)]

Лист бумаги пропитывают отверждающимся продуктом конденсации смеси фенолов, их сульфокислот, меламина и формальдегида. В. В.

34222 П. Производство древесной целлюлозы. Олдред, Тернер (Production of wood pulp. Aldred Fred C., Turner Geoffrey B.) [Courtaulds Ltd]. Пат США 2683090, 6.07.54

В процессе получения древесной целлюлозы при варке щепы с водн. р-ром бисульфита, содержащего избыток SO_2, варочная жидкость приводится в соприкосновение с металлич. медью или медными опилками в отдельном аппарате, в результате чего уменьшается образование сульфата в процессе варки. Л. М.

34223 П. Способ получения целлюлозосодержащей массы из отходов, содержащих целлюлозу. Хюбнер (Verfahren zur Gewinnung von zellstoffhaltigen Massen aus zelluloschaltigen Ausgangsstoffen. Hübner Gustav.) [Deutsche Supraton C.m.b.H.]. Пат. ФРГ 902342, 21.01.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 27, 6132—6133 (нем.)]

Древесные отходы (опилки, сучья, ветви и др.) измельчают в тонкодиспергирующей мельнице (величина частиц <100 μ) в жидкой среде (вода или доступный р-ритель) до получения массы, пригодной для бумаги. Не содержащие целлюлозу в-ва удаляют водой. Одновременно смолы и добавляемые полупродукты искусств. смол, красящие в-ва, за счет тепла, выделяющегося при размоле, переводятся в конечные продукты. Т. И.

34224 П. Способ обработки отходов древесины для бумажного и картонного производства. Мюллер (Verfahren zur Aufbereitung von Schälspänen und anderen spänéartigen Holzabfällen für die Papier- und Kartonerzeugung. Müller W.) [J. M. Voith G. m.b.H.]. Пат. ФРГ 906650, 9.07.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 35, 8013 (нем.)]

Стружки и аналогичные древесные отходы измельчаются, напр. в дефибраторе, при действии тепла и давления, при 90—95° обрабатываются щелочью. Затем материал измельчается в рафинере при самоустанавливающейся, по возможности высокой, т-ре и после окончательного размола отделяется от щелочи. Т. И.

34225 П. Быстрое проведение процесса частичного омыления эфиров целлюлозы. Симор, Уайт, Беллуччи (Rapid ripening of cellulose esters. Seymour George W., White Beanche B., Bellucci Anthony J.) [Camille Dreyfus, New Jork]. Канад. пат. 493275, 26.05.53

Способ получения стабильных частично омыленных органич. эфиров целлюлозы заключается: 1) в этерификации целлюлозы ангидридом алифатич. к-ты (уксусной), с применением в качестве катализатора неорганич. к-ты (серной) и алифатич. к-ты, как р-рителя (уксусной); 2) в нейтр-ции кислого катализатора в р-ре первичной ацетилцеллюлозы избытком щел. агента (напр., $MgCO_3$ с тем чтобы в р-ре содержалось около 0,2% MgO); 3 в частичном омылении и стабилизации эфира целлюлозы при т-ре $\geqslant 125°$ и давл. $\geqslant 1,4$ *ат.* А. П.

34226 П. Способ получения триэфиров целлюлозы (Procédé de fabrication des triesters de cellulose) [Courtaulds Ltd]. Франц. пат. 1038688, 30.09.53 [Chimie et industrie, 1953, **70**, № 6, 1122—1123 (франц.)]

Получение триэфиров целлюлозы (Ц) производится при циркуляции этерифицирующей смеси, состоящей из ангидрида жирной к-ты, катализатора этерификации и инертного р-рителя, через неподвижный слой Ц (Ц сохраняют в волокнистой форме). В процессе этерификации не менее одного раза меняют направление циркулирующей жидкости, чтобы обеспечить необходимую скорость циркуляции через слой Ц. В. В.

34227 П. Огнестойкий смешанный эфир целлюлозы и низшей жирной кислоты с галоидоалкилфосфатом и процесс его получения. Ван-Гордер, Пейст (Flameproof mixed haloalkyl phosphate-lower aliphatic acid ester of cellulose and process for preparation thereof. Van Gorder Norman, Paist Waler D.) [Celanese Corp. of America]. Пат. США 2678309, 11.05.54

Процесс получения невоспламеняющихся эфиров целлюлозы и низшей жирной к-ты заключается в этерификации эфиров целлюлозы, имеющих свободные гидроксильные группы галоидалкилхлорфосфатом, в котором галоидом может быть хлор и бром. В эфирах целлюлозы и низших жирных к-т, по крайней мере, часть гидроксильных групп этерифицирована и связана с группой $[(X_n—RO)_2P=O]$—, где n — целое число, X — хлор или бром, R — алкил. Н. Р.

34228 П. Способ изготовления метилцеллюлоз, растворимых в воде (Procédé de préparation de méthylcelluloses solubles dans l'eau) [Henkel und Cie, G.m.b.H.]. Франц. пат. 1065926, 31.05.54 [Chimie et industrie, 1954, **72**, № 5, 978 (франц.)]

При 60—70° на алкалицеллюлозу действуют хлористым метилом в кол-ве, превышающем по крайней мере в 5 раз вес воздушносухой целлюлозы. В. В.

34229 П. Способ превращения метилцеллюлозы в сыпучий порошок, растворимый в воде (Procédé de transformation de la méthylcellulose en une poudre pouvant être répandue et soluble dans l'eau) [Henkel und Cie, G.m.b.H.]. Франц. пат. 1034966, 10.08.53 [Chimie et industrie, 1953, **70**, № 5, 939 (франц.)]

Массу, полученную при смешивании метилцеллюлозы с водой, измельчают до очень малых размеров частиц и полученный продукт сушат в токе нагретого воздуха или на подогреваемой поверхности в виде тонкого слоя. В. В.

34230 П. Способ получения легко растворимого в холодной воде порошка метилцеллюлозы (Fremgangsmåde tie fremstilling af et risledygtigt, i koldt vand hurtigt opløseligt pulver af metylcellulose) [Henkel und Cie. G.m.b.H.]. Дат. пат. 79369, 13.06.55

100 ч. метилцеллюлозы, содержащей 1,8 метильных групп на элементарное звено целлюлозы ($C_6H_{10}O_5$), перемешивается в мешалке с 400 ч. воды до получения густого теста и затем сушится на вальцах, нагретых до 150°. Высохшая пленка метилцеллюлозы снимается с вальцов шабером, размалывается в кулачковой мельнице и просеивается через сито в 59 меш на 1 *см*². Порошок легко растворяется в воде и может служить в качестве клея. М. Н.

34231 П. **Способ регенерации сернистого натрия и соды из отбросных щелоков сульфатной и сульфитной варок. Эрнэс, Поллак** (Procédé pour la récupération de sulfure de sodium et de carbonate de sodium à partir des lessives residuaires des procédés de cuisson au sulfate et au sulfite de sodium. Aries Robert Sancier, Pollak Arthur). Швейц. пат. 295407, 1.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 46, 10622 (нем.)]

Щелок, получаемый после варки растительных в-в с Na_2SO_4 или Na_2SO_3, упаривают, остаток обжигают в печах и сплавляют. Плав обрабатывают непрерывно циркулирующим горячим конц. р-ром Na_2S (**I**), в котором суспендирован Na_2CO_3 (**II**). К смеси непрерывно добавляют воду для растворения содержащегося в остатках от обжига **I**, после чего отделяют часть конц. р-ра **I** и после выделения **II** снова вводят его в процесс. В. В.

34232 П. **Способ покрытия волокон при перемешивании газом. Гао** (Process of coating fibers with gas agitation. Kao Y. L. John) [F. D. Farnam Co.]. Пат. США 2676099, 20.04.54

Улучшение способа покрытия волокон состоит в том, что водн. суспензию волокна с конц-ией $\leqslant 2\%$ (бумажная масса) подвергают непрерывному быстрому вихревому перемешиванию барботированием газа. К перемешиваемой массе постепенно добавляют материал для покрытия в виде эмульсии, причем волокна равномерно им покрываются. О. С.

34233 П. **Способ проклеивания бумаги. Вильфингер, Шёйерман** (Verfahren zum Leimen von Papier. Wilfinger Hubert, Schenermann Hans). Пат. ФРГ 873652, 13.04.53 [Das Papier, 1953, **7**, № 19/20, L 100 (нем.)]

Для проклеивания бумаги, картона и т. д. применяют, помимо обычных средств, также еще водорастворимые продукты конденсации формальдегида, аминосоединений (употребляемых для образования аминопластов) и сульфитов или аминокарбоновых к-т, причем осаждение на волокно производится с помощью обычных кислых клеевых в-в. Преимуществом этого способа является экономия смолы и повышение эффективности проклеивания. А. К.

См. также: 31566, 32573, 32574, 32582, 32668—32674, 32817, 32818

ИСКУССТВЕННОЕ И СИНТЕТИЧЕСКОЕ ВОЛОКНО

34234. **От природных волокон к синтетическим. Хопф** (Von der Naturfaser zur vollsynthetischen Faser. Hopff H.), Vierteljahrsschr. naturforsch. Ges. Zürich, 1954, **99**, № 2, 89—96 (нем.)

Популярный обзор истории развития, методов получения и свойств различных видов искусств. и синтетич. волокон. Приведены схемы формования волокон известными методами (сухим, мокрым и из расплава). З. З.

34235. **Современное состояние производства синтетических волокон. Вебер** (Die synthetischen Fasernheute und morgen. Weber F.), Prakt. Chem., 1955, **6**, № 10, 283—285 (нем.)

Обзор. Свойства и отношение к красителям различных типов синтетич. волокон; приведены фирменные названия синтетич. волокон, принятые в различных странах. А. П.

34236. **Синтетические волокна. Сатта** (Che cosa sono queste fibre sintetiche. Satta Vittorio) Laniera, 1955, **69**, № 2, 117—119, 121—123 (итал.)

Краткий обзор развития произ-ва различных отраслей искусств. и синтетич. волокон, медно-аммиачного, вискозного, ацетатного, протеинового, поливиниловых полиамидных. Приведены диаграммы нагрузка—удлинение для всех волокон. А. П.

34237. **Современный текстильный справочник. Части 4, 5, 6, 7, 8. Мауэр, Уэкслер** (Modern textiles handbook. Parts 4, 5, 6, 7, 8. Mauer Leonard, Wechsler Harry), Mod. Text. Mag., 1953, **34**, № 1, 50—51, 65; № 2, 42—44, 48, 78; № 3, 82, 83, 90; № 4, 78, 80, 83; № 5, 65—66 (англ.)

Приведены справочные данные о получении, свойствах, методах крашения и отделки и применении стеклянного волокна (ч. 4); синтетич. текстильных волокон из акриловых смол: акрилана, дайнела, орлона и волокна $\chi = 51$ (ч. 5); волокон дакрон (полиэтилентерефталат), викара (белковое волокно из зеина), меринова (белковое волокно из казеина) (ч. 6); волокон саран (сополимер $CH_2 = CCl_2$ и $CH_2 = CHCl$), виньон (сополимер $CH_2 = CHCOOCH_3$ и $CH_2 = CHCl$), винилон (волокно из поливинилового спирта и волокна из полиэтилена (ч. 7). Описаны различные методы идентификации искусств. и синтетич. волокон (ч. 8). В. Б.

34238. **Искусственные текстильные волокна. Синтетические волокна из поливинилового спирта. Дёле** (Künstliche Textilfasern. Chemiefasern aus Polyvinylalkohol. Döhle Wolfgang), Chem. Labor und Betrieb, 1955, **6**, № 7, 405—408 (нем.)

В Японии волокно из поливинилового спирта (винилон и куралон) применяется для изготовления изделий широкого потребления. Формование осуществляется по мокрому способу из водн. р-ров полимера в прядильную ванну, содержащую 400 *г/л* Na_2SO_4. Затем волокно подвергается вытягиванию, сушке, стабилизации и обработке CH_2O. Полученное волокно имеет прочность 2—6,9 *г/денье* при удлинении 45—7%, окрашивается красителями для хлопка, шерсти и ацетатного волокна, устойчиво к действию щелочей и органич. р-рителей, неустойчиво к конц. к-там. Предыдущие сообщения см. РЖХим, 1954, 19196 и 1955, 15376. З. З.

34239. **Синтетические полиэфирные волокна. Кох** (Fibre sintetiche poliesteriche: «Terylene», «Dacron». Koch P.-A.), Tinctoria, 1955, **52**, № 8, 311—315 (итал.)

Справочный материал по произ-ву, свойствам и условиям применения полиэфирных волокон терилен и дакрон. Библ. 89 назв. А. П.

34240. **Определение воды в полиамидной крошке по методу Карла Фишера. Зибер** (Wasserbestimmung in Polyamidschnitzeln nach Karl Fischer. Sieber Herbert), Faserforsch. und Textiltechnik, 1955, **6**, № 9, 421—422 (нем.)

Подробно описана методика определения небольших кол-в воды в полиамидной крошке по Карлу Фишеру. Для определения применяется навеска ~ 1 *г* крошки и 15 *мл* абс. CH_3OH. Метод дает точность $\pm 0{,}002\%$ и оказался лучше обычно применяемых методов с Mg_3N_2 или CaC_2. А. П.

34241. **Получение вискозного шелка методом непрерывного прядения и отделки. Цёллер** (Kontinue-Reyon. Zöller M. E.), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1955, № 5, 339 (нем.)

За последние годы в странах Европы и Америки особенно быстро развиваются методы непрерывного прядения и отделки вискозного шелка (методы «Континю»). Получаемый шелк отличается равномерностью, высоким качеством, но способен усаживаться в воде до 4%. Приведены условия переработки шелка «Континю» в различных отраслях текстильной пром-сти. А. П.

34242. **Пересчет вязкости вискозы по скорости падения шарика на абсолютную вязкость. Трейбер, Эрикссон** (Die Umrechnung von Kugelfaleviskosität einer Viskose in Absolutviskosität. Treiber E., Eriksson L. E.), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern., 1955, № 3, 162—163 (нем.)

Для производственных вискоз с вязкостью по шарику от 11 до 310 сек. вычислена абс. вязкость в пуазах по ф-ле Стокса и определена абс. вязкость в пуазах в вискозиметре Гепплера. Можно пересчитать вязкость вискозы, определенную по падению шарика, на абс. вязкость в пуазах по Гепплеру, умножая вязкость по шарику на $K = 1{,}23 \pm 0{,}007$. А. П.

34243. **Крашение и другие свойства непрерывного и штапельного волокна из триацетилцеллюлозы «Каурплета», Боултон** (Courpleta — the dyeing and other properties of cellulose triacetate yarn and staple. Boulton J.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, **71**, № 8, 451—464 (англ.)

Триацетатное волокно получалось по способу Кросса и Бивена (1894 г.) действием на целлюлозу (I) $(CH_3CO)_2O$ и H_2SO_4. Его широкому применению помешали отсутствие в то время дешевого р-рителя для получения прядильных р-ров и частичное сульфирование I придававшее триацетилцеллюлозе (II) нестойкость к нагреванию. Современное триацетатное волокно — каурплета выпускается первый год. Каурплета дешево, близко по своим свойствам к синтетич. волокнам, термостойко, хорошо держит складку и применяется для изготовления платьев, белья и т. д. Способы произ-ва: а) I этерифицируют $(CH_3CO)_2O$ в присутствии инертного р-рителя, не растворяющего II, но вызывающего его набухание (C_6H_6, CCl_4 и др.). Катализаторами являются H_2SO_4, ароматич. сульфокислоты, $HClO_4$, $ZnCl_2$ и др. Полученный II стабилизуют удаляя следы катализатора; б) этерификация I может быть проведена в р-рителе для II, напр., CH_3COOH или CH_2Cl_2. Для прядения приготавливают 20%-ный р-р II в CH_2Cl_2, который может содержать немного спирта. Волокно формуется по сухому способу. Свежесформованное волокно замасливается антистатич. замасливателем и принимается на бобины или режется. Свойства: крепость 1,3 *г/денье* (сухое) и 0,9 *г/денье* (влажное), растяжение 25% (сухое) и 38% (влажное), уд. в. 1,28, нормальная влажность 4,5%, т. пл. 300°. При прогреве волокна при 180° прочность его повышается. Волокно каурплета можно красить при 130°, оно не разрушается щел. р-рами в кубовом и ледяном крашении, а также к-тами обычных конц-ий и не разрушается при белении, устойчиво к действию микроорганизмов. К светопогоде более устойчиво, чем волокно из вторичного ацетата. По способности к накрашиванию каурплета стоит между вторичным ацетатом и териленом. Красить можно дисперсными красителями на кипу в присутствии мыла, но для темных окрасок лучше брать анионактивные синтетич. вспомогательные в-ва. Прочность окрасок к стирке и трению выше а светопрочность слегка ниже чем у волокна из вторичного ацетата. Глубокие и черные окраски лучше получать ледяным крашением с учетом того, что диазотирование идет медленно (1 час при 20°). Крашение кубовыми красителями идет, но, вероятно, связано с частичным омылением поверхности волокна до I. После крашения производится термич. обработка при 180—220°. Она понижает гигроскопичность и повышает прочность окрасок и крепость ткани. Библ. 15 назв. В. Ш.

34244. **Возникновение протеинового волокна ардил. Смит** (Comment est née la fibre de protéine ardil. Smith Ch.), Ind. textile, 1953, № 805, 862—865 (франц.)

Способ произ-ва и свойства протеинового волокна ардил. С. Б.

34245. **Применение поверхностноактивных веществ при производстве синтетических волокон. Вейганд** (Über die Verwendung oberflächenaktiver Substanzen bei der Herstellung und Verarbeitung einiger Chemiefasern. Weigand H.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 8, 564—568 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Прядение и переработка синтетич. волокон невозможны без применения поверхностноактивных в-в, т. е. без препарирования волокон в процессе формования и при отделке или перемотке. Хороший препарационный состав должен содержать в-ва, повышающие скользкость (минер. или растительные масла, парафины), эмульгаторы и смачиватели (синтетич. анионоактивные или неионогенные в-ва, мыла), антистатич. в-ва (катионактивные в-ва, продукты конденсации окиси этилена, производные H_3PO_4), гигроскопичные в-ва (полиалкоголи) и шлихту (полиакриловые соединения, животные или растительные белковые клеи, полиоксисоединения). Коэффициент трения нити резко уменьшается при увеличении содержания масла в составе или при снижении кол-ва эмульгатора в смеси. Смачивающая способность зависит не только от смачивателя, но и от поверхности волокна. Среди различных смачивателей мыло оказалось самым сильным, а алкилфосфаты — самыми слабыми. По скорости погружения в воду синтетич. волокна делятся на 2 группы: ацетатный шелк и перлон быстро погружаются в воду и все смачиватели приблизительно в одинаковой степени ускоряют погружение. Найлон и ровиль медленно погружаются в воду. Из смачивателей сильнее всего сокращает время погружения волокна в воду алкиламинполигликолевый эфир, $RCH_2NH(C_2H_4O)_nH$ и меньше всего — додецилсернокислый амин. Антистатич. в-ва также различно действуют на разные волокна — меньше всего на ацетатный шелк и сильнее всего на волокно ровиль (из поливинилхлорида). А. П.

34246. **Тефлон — новое волокно из тетрафторэтилена. Фат** (Teflon, die neue Tetrafluoräthylenfaser. Fath R.), Textil-Praxis, 1955, **10**, № 8, 785—786 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приводится подробное описание областей применения и свойств нового синтетич. волокна тефлон, получаем. из политетрафторэтилена фирмой Du Pont. З. З.

34247. **Итальянское химическое волокно «мовиль». Цуккари** (Die italienische Chemiefaser «Movil». Zuccari G. C.), Melliand Textilber., 1954, **35** № 1, 9 (нем.)

Приводится краткое описание свойств и областей применения волокна мовиль, получаемого из поливинилхлорида. З. З.

34248. **Свойства капронового волокна и тканей с содержанием этого волокна. Райхлин Ф. П.,** Науч.-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-та шерсти, 1955, № 10, 80—86

Определены влаго- и водопоглощение, набухание — продольное и поперечное, физ.-мех. показатели и номер капронового шелка, а также действие на капроновое волокно к-т, щелочей, нагревания, света. Капроновое волокно отличается малым влагопоглощением, но эти показатели могут быть повышены обработкой волокна препаратом Стеарокс-6. Обработка капронового волокна гипосульфитом и препаратом-246 несколько повышает его светостойкость. Стеарокс-6 несколько повышает мягкость и эластичность волокна. А. П.

34249. **Свойства гидратцеллюлозных волокон, содержащих виниловые полимеры: II. Изменение про-**

крашивания, набухания и жесткости. Ланделс, Хьюэлл (The preparation and properties of regenerated cellulose containing vinyl polymers. II.—Staining, swelling, and stiffness characteristics. Landells G., Whewell C. S.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1955, 71, № 4, 171—174 (англ.)

Для вискозного и медно-аммиачного волокна, содержащих полимеры или сополимеры стирола, метилметакрилата, акрилонитрила были определены: увеличение веса, увеличение диаметра, прокрашивание иодом, набухание в медно-аммиачном реактиве, жесткость в мокром виде (по степени прогибания под грузом). Прокрашивание иодом может служить хорошим методом определения наличия синтетич. полимера внутри волокна, так как иод прокрашивает как синтетич. полимер, так и целлюлозу, но после промывания холодной водой остается окрашенным только синтетич. полимер. Диаметр волокна увеличивается, а жесткость уменьшается по мере увеличения содержания винильного полимера в волокне. А. П.

34250. **Механические свойства ацетатного шелка (I). Поведение в воде. Исикава** (アセテートレーヨンの機械的性質. 第1報. 濕潤時の擧動. 石川欣造), 纖維學會誌, Сэньи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1953, 9, № 11, 547—551 (япон.; рез. англ.)

Если ацетатный шелк перед испытанием проходит замочку в воде, то изменение начальной части кривой нагрузка-удлинение тем больше, чем длительнее процесс замочки. В настоящем исследовании кривые кондиционированных образцов имели области, в которых нагрузка достигала максимума (примерно при 2,5% удлинения), затем уменьшалась до минимума и снова возрастала. На кривой, характеризующей зависимость $\lg O_m$ (максим. нагрузка) при различных т-рах от $1/RT$ для каждого периода смачивания было обнаружено 3 прямых участка. Из полученных соотношений были вычислены энергии активации соответственно для каждого периода смачивания в течение различного времени (от 180 сек. до 300 час.). Была исследована также релаксация ацетатного шелка при различной длительности обработки его в воде. (от 5 до 100 сек.). А. Р.

34251. **О связи между микроструктурой волокна и его сорбционными свойствами. III. О поглощении воды. Фуруя** (纖維の構造と收着現象の關係に就て.第3報. 收着水の狀態に就いて. 古久宏), 纖維學會誌, Сэньи гаккайси, J. Soc. Text and Cellulose, Ind., 1953, 9, № 10, 514—518 (япон.; рез. англ.)

Определялись механич. свойства текстильных волокон (В) при различной влажности. Авторы считают, что влага служит пластификатором В. При низкой относительной влажности характер кривых сорбции В для вискозного В и В амилон имеют характер кривой Лангмюра, а для В из поливинилового спирта—кривой Генри, т. е. отношение между кол-вом паров воды, сорбируемой 1 *г* сухого В, и относительной влажностью воздуха носит линейный характер. Гистерезис сорбции В зависит от микроструктуры В. Этим объясняется разница в степени набухания В, определенная двумя методами — сорбцией водяных паров и методом погружения, описанного в предыдущем сообщении. Часть II см. РЖХим, 1956, 27425. З. Р.

34252. **Роль синтетических волокон в текстильной промышленности. I. Зилахи** (A szintetikus szálak szerepe a pamutiparban. I. Zilahi Márton), Magyar textiltechn., 1954, № 11—12, 403—408 (венг.)

Отмечено, что возникновение электрич. зарядов на волокнах (В) ведет к вредным эффектам, связанным со взаимным отталкиванием В. Рассмотрены возникновение зарядов на В при трении и растяжении и электропроводность различных В. Возникновение зарядов на В при трении и растяжении рассматривается как следствие изменения упорядоченности молекул В, деформации их электронных оболочек. Так как деформируемость и упорядоченность молекул искусств. В выше чем природных, то этим объясняется их большая способность заряжаться при трении и растяжении. Электропроводность В рассматривается как следствие конденсации на их поверхности и в их капиллярах воды. Эта вода содержит ионы в-в, являющихся загрязнениями в В. Показано, что В проводят электричество по поверхности и по внутренним капиллярам приблизительно в равной мере. С ростом влажности воздуха сопротивление В падает. Гидрофобные синтетич. В слабо проводят электрич. ток. Рассмотрены способы избежания электростатич. эффектов, а также способы антистатич. обработки В (пропитка гигроскопич. солями и т. д.). Г. Ю.

34253. **Определение концевых аминогрупп в найлоне. Йосида, Нисио, Кудзуми** (ナイロン. アミノ末端基の化學的定量法. 吉田皆彰, 西尾稔, 久住健), 東洋レーヨン株式會社集報, Тоё рэён кабусики кайся сюхо, Scient. Repts Toyo Rayon Co., 1954, 9, № 2, 85—91 (япон.; рез. англ.)

Концевые NH_2-группы в найлоне влияют на крашение волокна кислотными красителями. Для определения числа концевых NH_2-групп предлагается метод, основанный на присоединении динитрофторбензола. При обработке найлона динитрофторбензолом последний присоединяется к конечным NH_2-группам и образует динитрофенилполиамид, который имеет яркожелтую окраску. Содержание динитрофенилполиамида определяется колориметрически в р-ре в 80%-ной HCOOH путем сравнения с стандартным р-ром. Стандартный р-р готовится из N-(2-4-динитрофенил)-ε-аминокапроновой к-ты. В волокнах найлон-6 обычно содержится 0,032—0,042 *мэкв* NH_2-групп на 1 *г* сухого волокна. На основании результатов, полученных с помощью вышеизложенного метода, высказано предположение, что при средних значениях pH кислотные красители присоединяются к основным NH_2-группам. А. П.

34254. **Определение концевых групп в макромолекулах волокна перлон L. Гриль, Зибер** (Endgruppentitration zur Ermittlung der Uneinheitlichkeit von Perlon L. Griehl Wolfgang, Sieber Herbert), Faserforsch. und Textiltechnik, 1955, 6, № 7, 329—331 (нем.; рез. русс., англ.)

Авторы разработали метод определения концевых NH_2- и COOH-групп в полиамиде титрованием навески полиамида в р-ре бензилового спирта при 135°. Титрование выполняется в атмосфере N_2 с помощью 0,02 н. спирт. р-ров KOH и HCl. При определении NH_2-групп индикатором является метилоранж, при определении COOH-групп — фенолфталеин. Потенциометрич. и кондуктометрич. титрования дали менее точные результаты. При определении концевых NH_2- и COOH-групп в перлоне L титрованием были получены одинаковые результаты. Параллельно было определено значение $[\eta]$ (характеристическая вязкость) путем изменения вязкости в 0,5%-ном р-ре полиамида в *м*-крезоле. Вычисленная величина неравномерности U равна для полиамидов M_n=11000 (среднечисленный мол. вес)∼0,6, тогда как по ур-нию Флори U при этом должно быть равно 0,99. Различие, повидимому, объясняется тем, что фракционирование полиамида было недостаточным. А. П.

34255. **Простой способ распознавания термопластичных волокон. Банкс, Бембрик** (A simple identification of thermoplastic fibres. Banks J. N., Bembrick P. S.), Text. J. Australia, 1954, 28, № 12, 1522—1523 (англ.)

При пиролизе различных типов термопластичных волокон (полиамидных, полиакрилонитриловых, волокон из сополимера $CH_2=CH-CN$ с $CH_2=CCl_2$ и $CH_2=CCl_2$ с $CH_2=CHCl$, ацетилцеллюлозных, полиэтиленовых волокон) образующиеся газообразные продукты разложения характеризуются различным значением pH: от сильно щелочных в случае найлона и орлона до кислых в случае разложения волокон поливинил- и поливинилиденхлоридного типа. Р-р газообразных продуктов пиролиза дает различную окраску индикатора, в зависимости от хим. состава исследуемого волокна. По окраске р-ров индикатора термопластичные волокна разделяются на 4 группы. Дополнительные определения растворимости волокон в различных реактивах позволяют установить тип волокна внутри каждой группы. Описана методика проведения испытаний и приведена таблица распознавания термопластичных волокон по цвету р-ров индикатора и растворимости волокон в различных р-рителях. А. Р.

34256. Способ быстрого определения влажности искусственных волокон. Новиков Н. А., Демина Н. В., Текстильная пром-сть, 1955, № 10, 47—48

Описан прибор для быстрого определения влажности искусств. волокон. Время определения влажности сокращается с 2,5—3,5 час. до 4 мин. Прибор представляет собой модернизированную радиационную сушильную установку ЦНИИЛВ, в которой прямоугольная касета заменена на круглую, рассчитанную на навеску 4 *г*. В качестве источника теплоизлучения применяются 2 электрич. лампы мощностью 500 *вт* каждая. З. З.

34257. Определение свинца в штапельном волокне с помощью дитизона. Моринака (ジチゾン法によるス゛フ中の微量鉛の定量. 森中正巳). 東洋レーヨン株式會社集報, Тоё рэён кабусики кайся сюхо, Scient. Repts. Toyo Rayon Co., 1954, 9, № 2, 75—78 (япон.; рез. англ.)

При определении Pb с помощью дитизона могут мешать ионы Tl, Sn или Bi, но как показывает спектральный анализ эти элементы не содержатся в вискозном штапельном волокне. Zn также мешает определению Pb по этому методу, но он легко отделяется с помощью KCN. Показано, что образцы вискозного штапельного волокна, темнеющие на воздухе, содержат заметное кол-во Pb. А. П.

34258. К вопросу о выборе показателя для сравнительной оценки светостойкости химических волокон. Зиппель (Zur Frage der Wahl eines Vergleichsmassstabes für die Prüfung der Lichtbeständigkeit von Chemiefasern. Sippel A.), Textil-Praxis, 1955, **10**, № 7, 679—684 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обоснованной характеристикой снижения качества текстильных волокон под действием света является определение изменения их степени полимеризации и механич. свойств. Разобраны преимущества и недостатки способов, применяемых для оценки светостойкости волокон по определению изменения их окраски и прочности в процессе облучения. Установлено, что прочность волокна, выраженная в логарифмич. координатах, линейно уменьшается с увеличением времени облучения. Предложено характеризовать светостойкость волокна отношением скорости падения прочности волокна при облучении к скорости падения его степени полимеризации; чем больше это отношение, тем более устойчиво волокно к действию света. А. Р.

34259. Протеиновое волокно ардил. Фрёлих (Ardil-Proteinfaser: Einsatz und Verarbeitung. Fröhlich H. G.), Z. ges. Textilind., 1955, **57**, № 17, 1140, 1143—1144 (нем.)

Условия переработки волокна ардил в смеси с шерстью и хлопком, а также с вискозным и найлоновым штапельным волокном. Для смеси с шерстью приведены примеры, в которых процентное содержание волокна ардил в смеси колеблется в пределах 20—50%, для смеси с хлопком — смеси, содержащие 25—50% волокна ардил. А. П.

34260 П. Получение линейных полимеров из дисалицилида. Шнейдер (Preparation of linear polymers from disalicylide and the like, and the fiber-forming polymers so prepared. Schneider Allan K.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2696481, 7. 12. 54

Линейный полиэфир может быть получен из циклич. эфиров дисалицилидов, трисалицилидов, ди-*о*-тимотидов или диэфиров общей ф-лы: $RC_6H_3(OCO)_2C_6H_3-R$, в которых R—алкильный радикал, содержащий 1—4 атома С. Полученный полиэфир имеет характеристичную вязкость не менее 0,2 для 0,5% р-ра в *м*-крезоле при 25° и способен образовывать нити и пленки. А. П.

34261 П. Получение синтетических волокон (Process for manufacture of filaments) [British Nylon Spinners, Ltd]. Англ. пат. 710136, 9. 06. 54 [Textil-Praxis, 1955, **10**, № 5, 501 (нем.)]

С целью повышения равномерности волокна, получаемого прядением из расплава, пучок нитей после его выхода из фильеры пропускают через холодный поток воздуха. В воздушной шахте на одной третьей части ее длины вставлены пластинки для воздушного потока, которые имеют отверстия. Пластинки не способствуют завихрению воздуха, хотя такие завихрения должны ожидаться. З. З.

34262 П. Способ окрашивания раствора. Гертлер, Руперти (Pigment preparations and process of making same. Guertler Peter, Ruperti Andreas) [Ciba Ltd]. Пат. США 2690398, 28.09.54

Способ окрашивания вискозного р-ра непосредственным введением в него смеси сухих в-в, содержащей пигмент, 20—75% (от общего веса смеси) водорастворимого анионного диспергирующего агента и 2—20% (от общего веса смеси) кислой соли простого эфира высокополимерного углевода. Пигмент способен диспергироваться и образовывать водн. дисперсию, в которой большинство пигментных частиц имеют размеры <5 μ. Кислую соль применяют в виде 3%-ного водн. р-ра с вязкостью не $<0,5$ *пуаз* при 25°; эфирная группа в этой соли должна соответствовать типу соединений содержащих —О-алкилен-СООН и —О-алкилен-SO_3H-группы, причем алкиленовый радикал должен содержать <4 атомов С. Б. Ш.

34263 П. Получение прядильных растворов полиакрилонитрила (Perfectionnements ou procédé de préparation d'une solution de polymères élevés et à la solution de polyméres élevés obtenue à l'aide de ce procédé) [The Dow Chemical Co.]. Франц. пат. 1079368, 29.11.54 [Teintex, 1955, **20**, № 8, 639 (франц.)]

Сополимеры, содержащие $\leqslant 85\%$ акрилонитрила и $\leqslant 15\%$ других мономеров, растворяются при 10—45° в водн. р-ре, содержащем 30% соли, состоящей из большого катиона и столь же большого аниона. Конц-ия соли так велика, что в отсутствие полимера соль в воде полностью не растворяется. Подобными солями являются хлориды Zn, Sn, Sb, LiBr, NaCNS, $Ni(NO_3)_2$. Кроме того, в р-ре должны присутствовать соли (в лиотропном ряду) катионы меньшего размера, напр. хлориды Na, Ca, Al или Mg, или же нитраты или сульфаты тех же катионов в кол-ве 5—25% от водн. р-ра. Общее содержание солей обеих групп в водн. р-ре должно быть $\leqslant 65\%$. При одинаковых условиях формования

волокна, получаемые из водн. р-ров, содержащих смеси солей, отличаются повышенным качеством по сравнению с волокнами, получаемыми из водн. р-ров одной из солей. А. П.

34264 П. **Получение полиакрилонитриловых волокон улучшенного качества** (Procédé de production de fibres ou fils en polymeres d'acrylonitrile) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1080524, 9.12.54 [Teintex, 1955, **20**, № 8, 639 (франц.)]

Для повышения термостойкости и эластичности полиакрилонитриловых волокон к прядильному р-ру перед формованием добавляются полифункциональные метилольные эфиры, содержащие не менее трех метилольных эфирных групп. После прядения и вытяжки волокна должны быть нагреты $>100°$. Добавка метилольных эфиров улучшает также условия фильтрации прядильных р-ров и формования волокна. А. П.

34265 П. **Прядильные растворы из полиакрилонитрила и его сополимеров. Х э м** (Synthetic fiber preparation. H a m G e o r g e E.) [The Chemstrand Corp.] Пат. США 2656329, 20.10.53

Прядильный р-р полимера или сополимеров акрилонитрила получается при растворении полимера в смеси 30—99% диэтилфосфата и 1—70% диметиламида, типа N,N-диметилацетамида или N,N-диметилформамида. Сополимер должен содержать $>90\%$ акрилонитрила и $\geqslant 0,2\%$ другого полимеризуемого мономера. В р-ре должно содержаться не более $90 + 0,14\%$ диметилформамида. Мол. вес сополимера должен быть $>10\ 000$. А. П.

34266 П. **Получение прядильных растворов из полиакрилонитрила и его сополимеров** (Procédé pour la préparation de solutions de filage en partant du polyacrylonitrile ou de ses copolymérisats)[Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.). Франц. пат. 1080225, 7. 12.54 [Teintex, 1955, **20**, № 8, 639 (франц.)]

Полимер или сополимер акрилонитрила растворяется в диметилформамиде, к которому для обесцвечивания добавляется диэфир общей ф-лы: CH_3-$(CH_2]_n$—COOROCO—$(CH_2)_n$—CH_3, в которой R—(CH_2) или $\rangle$CH—CH_3, $n = 0,1$ или 2. А. П.

34267 П. **Способ получения окрашенных волокон и пленок из полиакрилонитрила. З а й д е н ф а д е н, Б о р м у т** (Verfahren zur Herstellung gefärbter faden-und flächenförmiger Gebilde aus Polyacrylnitril. S e i d e n f a d e n W i l h e l m, B o r m u t h M a r i e-L o u i s e) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius und Brüning]. Пат. ФРГ 906622, 15.03.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 41, 9427 (нем.)]

К р-ру полиакрилонитрила или сополимера акрилонитрила добавляют компонент (*n*-крезол, β-нафтол, 3-оксикарбазол, 2-оксинафталин-3-карбоиламинобензол, 3-амидокарбоновая к-та, 3-дибутиламидокарбоновая к-та, 2-оксикарбазол-3-этиловый эфир карбоновой к-ты, 2-оксиантрацен-3 [1'-карбоиламино-2'-метилбензол], 1-фенил-3-метил-5-пиразолон, *бис*-(4,4'-ацетоацетиламино)-3,3'-диметилдифенил и др.) и триазин, как напр. стабилизаторы: диэтиламин, саркозин, метилаурин, пипередин, пролин, 1-этиламинобензол-4-сульфо-2-карбоновая к-та, диэтаноламин и метилглюкамин. При действии света, к-ты или тепла в волокнах и пленках образуется краситель. П. Ч.

34268 П. **Извитое волокно винилон. К а в а к а м и, Х и р а м а ц у** (Crinkled vinylon. K a w a k a m i H i r o c h i, H i r a m a t s u J u n) [Dai Nippon Textiles Co.]. Япон. пат. 2863, 26.05.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 7, 4998 (англ.)]

Формование волокна из водн. р-ра поливинилового спирта проводится при натяжении в коагулирующей ванне, содержащей 380 *г/л* Na_2SO_4 и 20 *г/л* $ZnSO_4$. Извитое волокно образуется при погружении без натяжения на 1 мин. при 80° в ванну, содержащую 200 *г/л* Na_2SO_4 и 10 *г/л* $ZnSO_4$. Волокно затем промывается, сушится без натяжения при 80°, выдерживается 6 мин. при 220° и затем ацетилируется 30 мин. при 60° в ванне, содержащей 250 *г/л* H_2SO_4, 250 *г/л* Na_2SO_4 и 60 *г/л* CH_2O, после чего промывается водой и сушится. П. Ч.

34269 П. **Получение нитей, пряжи, лент из синтетических полимеров** (Preparation of artificial filaments, yarns, ribbons and like filamentary materials) [Celanese Corp. of America]. Англ. пат. 694160, 15.07.53

Волокна и нити из полиамидов, полисульфонамидов, полиуретанов и политриазолов можно получить, пропуская гибкую непрерывную ленту с постоянной скоростью в плавильную головку, ведущую к прядильному отверстию. Чтобы лента проходила в головку с постоянной скоростью и без задержек т-ру стенок у входа поддерживают выше т-ры остальной части головки. Лента полимера проходит через первую пару направляющих и питающих шестерен и направляется с постоянной скоростью через вторую пару питающих цилиндров в плавильную головку, снабженную электрич. спиралью, которая поддерживает т-ру у входа в головку выше т-ры остальной ее части. Расплавленный полимер поступает в резервуар, из которого продавливается через фильтр и прядильное отверстие. Вход в плавильную головку омывается инертным газом, напр. N_2. Ток N_2 омывает также донышко фильеры и прядильные отверстия. Между питающими цилиндрами и плавильной головкой лента может пройти пояс, охлаждаемый водой. Лента и сечение входного канала в плавильную головку могут быть прямоугольного, круглого или овального поперечного сечения. П. Ч.

34270 П. **Способ получения нитей, волоса, лент из полиэфиров, смесей полиэфиров или сополимеров, содержащих полиэфиры. Г р е т, Ш л е н к е р** (Verfahren zur Herstellung von Fäden, Haaren, Borsten, Bändern und ähnlichen Formkörpern aus Polyestern, Polyestergemischen oder Polyester enthaltenden Mischpolymerisaten. G r e t h A r t h u r, S c h l e n k e r F e l i x) [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 917866, 13.09.54 [Textil-Praxis, 1955, **10**, № 1, 101 (нем.)]

Полимеры обрабатываются до, после или в процессе прядения алкоголятами металлов или алкоксисолями 2-валентных (или с большей валентностью) металлов. Обработка проводится в р-ре после добавления стабилизатора для алкоголятов или продуктов замещения таутомерно реагирующих соединений, переходящих в енольную или кето-форму. Могут применяться бутилаты Al или Ti. П. Ч.

34271 П. **Метод предварительного созревания щелочной целлюлозы. К о х о р н** (Method for ageing alkali cellulose. V o n K o h o r n H e n r y). Канад. пат. 496725, 6.10.53

Предлагаются 4 метода проведения процесса предсозревания щел. целлюлозы: 1. Процесс предсозревания проводят при относительно высоком вакууме. 2. Процесс проводят при относительно высоком вакууме при 35—36° в течение 1—4 час. 3. Предсозревание щел. целлюлозы в относительно высоком вакууме совмещают с отжимом. 4.Предсозревание и одновременный отжим щел. целлюлозы производят в вакууме при 35—60° в течение 1—4 час. с последующим охлаждением до т-ры, обычно применяемой при ксантогенировании и растворении. Е. К.

34272 П. Описание метода ксантогенирования щелочной целлюлозы. Бадер (Verfahren und Trommel zum Sulfidieren von Alkalicellulose. Bader Herbert) [Phrix-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 900741, 4.01.54 [Textil-Praxis, 1954, 9, № 6, 581 (нем.)]

Найдено, что ксантогенирование щел. целлюлозы протекает равномерно при проведении этого процесса и растворения полученного ксантогената целлюлозы в горизонтальном, вращающемся барабане, с движущейся в противоположном направлении мешалкой, лопасти которой позволяют избежать образования комков у стенок барабана. Т. П.

34273 П. Приспособление для одновременного сульфидирования щелочной целлюлозы и растворения полученного ксантогената. Торке, Маттес (Vorrichtung zum Sulfidieren von Alkalicellulose und gleichzeitigen Lösen des entstandenen Xanthogenats zu Viskose. Torke Erich, Matthaes Werner) [Phrix-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 922547, 17.01.55 [Textil-Praxis, 1955, 10, № 3, 293 (нем.)]

В доп. к пат. 903736 (см. РЖХим, 1956, 21030) Одновременное сульфидирование щел. целлюлозы и растворение ксантогената целлюлозы проводится во вращающемся барабане с охлаждающей рубашкой, не покрывающей всей поверхности внутренней стенки барабана. На оси барабана расположена скоба со скребками и распределительная трубка для подачи CS_2 и щелочи в верхнюю часть аппарата. Скребки (три и более штук) расположены таким образом, чтобы каждый скребок мог перебрасывать массу на обе стороны аппарата. П. Ч.

34274 П. Получение вискозного раствора из древесной целлюлозы. Шлоссер, Грей (Verfahren zur Herstellung von Viskose aus Holzzellstoff. Schlosser Paul Henry, Gray Kenneth Russell) [Rayonier Inc.]. Пат. ФРГ 929064, 20.06.55

Для облегчения диспергирования в вискозе матирующих в-в (TiO_2) к щел. целлюлозе или вискозе добавляют 0,01—0,2% поверхностноактивного в-ва полиоксиэтиленового производного. Такими соединениями могут быть в-ва типа $RO[CH(R')-CH_2-O]_x-H$, где R'—H или CH_3—, R—арильный радикал, замещ. алкильным или ацильным остатком, содержащим $\geqslant$2 атомов С. Полиоксиэтиленовая цепь должна содержать 5—25 оксиэтильных групп. Алкиларильный остаток должен содержать в алкильной части 7—20 атомов С. Желательно применять очищ. целлюлозу, содержащую не более 0,15% в-в, растворимых в эфире. А. П.

34275 П. Метод повышения светостойкости изделий из производных целлюлозы. Гевер (Verfahren zur Erhöhung der Lichtbeständigkeit künstlich geformter Gebilde aus Cellulosederivaten. Gewehr Rudolf) [Deutsche Rhodiaceta A.-G.]. Пат. ФРГ 902905, 28.01.54 [Textil-Praxis, 1954, 9, № 5, 481 (нем.)]

К р-рам непосредственно перед формованием из них изделий прибавляют соединения шестивалентного Cr в кол-вах <0,5% от содержания полимера в р-ре. Т. П.

34276 П. Удаление газов из высоковязких жидкостей и масс. Кнапп (Verfahren zum Entgasen von hochviskosen Flüssigkeiten bzw. Massen. Knapp Heinrich). Пат. ГДР 6967, 15.04.54

Высоковязкая жидкость подвергается частотным колебаниям, которые по своей частоте совпадают с резонансными колебаниями жидкости. Одновременно жидкость подвергается давлению или вакууму, или попеременно обоим воздействиям. Частотные колебания достигаются с помощью электромотора или вибратора. Колебания передаются жидкости через стержни, погруженные в жидкость. Прядильный вискозный р-р с вязкостью 40 сек. (по шарику, при высоте падения шарика 20 *см*) обезвоздушивается полностью этим способом за 30 мин. А. П.

34277 П. Получение рыхлой паковки вискозного шелка путем периодической обработки жидкостями. Ванденбург (Loosening rayon yarn packages by simultaneous soaking and deformation. Vandenburgh Charles D.) [American Viscose Corp.]. Пат. США 2646342, 21.07.53

Для обработки вискозного шелка, намотанного в круглых паковках без вкладышей, в рыхлом состоянии, предлагается непрерывное вращение шелка в паковках в горизонтальном положении в жидкости, уровень которой в барке находится между нижним и верхним уровнем намотанного слоя шелка в паковке. Одновременно паковка постепенно сжимается между двумя мягкими поверхностями валиков, расположенных под углом друг к другу. Приложен чертеж установки. А. П.

34278 П. Удаление сероуглерода из вискозного шелка при центрифугальном прядении с помощью масла. Кларк (Removal of CS_2 with oil from viscose yarn. Clark Robert Ellis) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2683072, 6.07.54

При центрифугальном методе прядения вискозная нить, поступая в прядильную кружку, содержит значительные кол-ва CS_2. Предлагается подавать внутрь кружки масло, не смешивающееся с водой и растворяющее CS_2. Скорость подачи масла должна быть такой, чтобы оно успевало уходить через отверстия кружки. Т-ра масла 20—60°. После этого CS_2 испаряется из масла, а само масло отделяется от осадительной ванны. А. П.

34279 П. Обработка движущихся нитей газами (Treatment of travelling filaments with fluids) [Du Pont de Nemours and Co., E. I.]. Англ. пат. 695571, 12.08.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 3, 253 (англ.)]

При прядении искусств. волокон из р-ров ацетилцеллюлозы в ацетоне по сухому способу движущиеся волокна отделяются от воздуха и паров р-рителя в нижней конич. секции шахты. При этом достигается пониженная турбулентность воздуха вблизи пучка волокон в шахте и миним. потеря р-рителя в окружающую среду. Для этой цели устанавливается вентилятор, который просасывает воздух через движущиеся волокна в момент выхода нитей из отверстия шахты. Выходное отверстие для волокон и штуцер для выхода воздуха соединены с нижней конич. секцией шахты каналом, поперечное сечение которого меньше суммы сечений самого узкого места в конусе нижней секции и воздушного штуцера. В свою очередь, штуцер, присоединенный к входу в вентилятор, можно установить ниже выходного отверстия нити, и снабдить тонкой сеткой. Отсос воздуха в шахту при выходе нити из нижней секции можно усилить путем установки задвижки в штуцере. П. Ч.

34280 П. Способ получения гидратцеллюлозных нитей и пленок. Йиме (Verfahren zur Herstellung von künstlichen Gebilden aus Cellulose. Jayme Georg) [J. P. Bemberg A.-G.]. Пат. ФРГ 898681, 22.10.53 [Das Parier, 1954, 8, № 9/10, L 51 (нем.)]

Для растворения целлюлозы используется р-р синего реакционноспособного $Co(OH)_2$ в аминах, напр. этилендиамине. Растворение производят в токе N_2. Из р-ров целлюлозы в этом р-рителе можно формовать в воду или слабокислые, или щел. р-ры с добавкой солей или без них нити, пленки и т. п. Целлюлозу можно перед добавкой $Co(OH)_2$ подвергнуть набуханию в р-ре амина. Растворение может быть улучшено добавлением в р-р органич. соединений, содержащих OH- или COOH-группы. Е. К.

34281 П. Способ получения синтетического волокна. Вандорп, Реми (Nouvelle fibre synthétique et son mode de préparation. Vandorpe G., Rémy J.). Франц. пат. 1044312, 17.11.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 7, 1646—1647 (нем.)]

Для замены шерсти предлагается смешанный полимер, состоящий из смеси ангидридов аминокарбоновых к-т с зеином; р-рителем является смесь CH_3OH и диоксана. В качестве исходного материала для выделения зеина рекомендуется кукурузная мука. Смесь ангидридов образуется взаимодействием метилового эфира хлормуравьиной к-ты и тионилхлорида с гидролизатом зеина, полученным ферментативным путем с последующей ультрафильтрацией и сушкой. П. Ч.

34282 П. Способ снижения удлинения холоднотянутых полиамидных волокон. Иллингуэрт, Колдфилд, Дейч (Verfahren zur Verringerung der Dehnbarkeit kaltgezogener Polyamidfäden. Illingworth James William, Goldfield Sutton, Deutsch George Stephen) [Dunlp Rubber Co. Ltd]. Пат. ФРГ 910284, 29.04.54 [Reyon, Zellwolle, und and. Chemiefasérn, 1954, **32**, № 10, 655 (нем.)]

Нити (особенно из полигексаметиленадипамида) или изготовленные из них текстильные изделия обрабатываются растворимым затвердевающим при нагревании синтетич. полимером или его компонентами с последующим нагреванием для затвердевания полимера и перевода его в нерастворимое состояние. М. А.

34283 П. Способ облагораживания искусственных волокон и пленок (Verfahren zur Veredlung von künstlichen Gebilden) [Zellwolle- und Kunstseide-King G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 911604, 17.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 255 (нем.)]

Патентуется способ облагораживания волокон, нитей или лент из целлюлозы и ее производных или из белка или синтетич. высокомолекулярных соединений, содержащих амино- и иминогруппы, имеющих линейную структуру. Способ состоит в том, что волокна или пленки обрабатываются р-ром или эмульсией диамид-*бис*-оксиметилдикарбоновой к-ты. Напр., 100 ч. гидратцеллюлозного штапельного волокна обрабатываются 15 мин. 200 ч. р-ра, в котором содержатся 6 ч. диамид-*бис*-оксиметилмалоновой к-ты и 0,6 ч. $ZnCl_2$, центрифугируются до содержания влаги 180%, сушатся при 80°, затем протекает процесс конденсации при 135° в течение 15 мин. Для указанной обработки пригоден также диамид-*бис*-оксиметиладииновая к-та. В результате такой обработки повышается прочность изделий в мокром состоянии. Г. С.

34284 П. Влагонепроницаемый целлофан. Ямада (Moistureproofing cellophane. Yamada Masa) [Dai Nippon Celluloid Co.]. Япон. пат. 1095, 13.03.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 3, 1681 (англ.)]

Эмульсию 1% поливинилхлорида в 1000 ч. воды смешивают с 10 ч. глицерина и в полученный р-р окунают покрытый желатиной целлофан, который пропускают затем в течение 40 сек. через сушилку с т-рой 90°. Я. К.

34285 П. Способ получения стеклянных нитей, покрытых смолами (Process for producing glass filaments coated with resinous material and the resulting coated filaments) [Naamlooze Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 706832, 7.04.54 [Brit. Rayon and Silk J., 1954, **31**, № 362, 77 (англ.)]

Чтобы повысить прочность стеклянных волокон при образовании узлов покрывают свежесформованные волокна (не более чем через 0,2 сек. после их формования, лучше 0,05—0,1 сек.) глицидным эфиром с т. пл. >50°. Весьма важно, чтобы глицидный эфир быстро соприкасался с поверхностью волокон, так как только в этом случае образуются хим. или другие связи между поверхностью волокна и этим эфиром, не разрушающиеся при последующих промывках. Если проводить обработку волокна через более длительный период, то между поверхностью волокна и глицидным эфиром связи не образуются. Полагают, что 66% поверхности свежесформованного стеклянного волокна состоит из молекул кислорода, имеющих свободные валентности, которые при обработке химически связываются с эпоксигруппами глицидного эфира. Рекомендуется применять глицидный эфир в расплавленном виде; но можно наносить на волокна 75%-ные и более конц. р-ры эфира в хлорированных углеводородах. П. Ч.

34286 П. Способ и аппарат для вытяжки текстильных нитей из синтетических полимеров (Method of and apparatus for drawing or stretching textile filaments especially of synthetic materials) [Perfogit Soc. Per. Azioni]. Англ. пат. 712779, 28.07.54 [Brit. Rayon and Silk J., 1954, **31**, № 366, 75 (англ.)]

Для получения требуемой степени вытягивания пучок синтетич. волокон (особенно полиамидных) пропускают через питающий механизм, затем через захватывающее приспособление, которое вращается с большей скоростью. При этом рекомендуется установить палец или игольчатый валик, или другое фрикционное приспособление для получения требуемого натяжения при вытяжке. Для получения постоянного натяжения предлагается механизм, состоящий из двух или более валиков, смонтированных таким образом, что изменение натяжения заставляет их перемещаться с изменением давления нитей на валики или расстояния между нитями и валиком или дуги обхвата. Таким путем в процессе вытяжки поддерживается автоматически постоянное натяжение. П. Ч.

34287 П. Аппарат для непрерывной отделки волокон. Нелсон (Apparatus for guiding filaments. Nelson Oscar G.) [Western Electric Co., Inc.]. Пат. США 2688593, 07.09.54

Аппарат состоит из отделочных барок и роликов. Нити направляются с катушек через ролики с углублениями в виде канавок в барки и затем опять на катушки и ролики с канавками. Всего имеется 4 группы катушек и роликов. Приведена схема аппарата. А. П.

34288 П. Производство крученой пряжи из смеси штапельных волокон. Уорд (Preparation of spun yarn from staple fiber mixtures. Ward George C.) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 507462, 16.11.54

Описан способ изготовления крученой пряжи из штапеля, полученного из очесов нитей из органич. эфира целлюлозы, в частности, ацетатного шелка. По данному способу очесы выпрямляют, разрыхляют над вращающейся поверхностью, после чего часть волокон подвергают омылению. При этом омыляющий агент проникает на разную глубину очеса, для чего при обработке непрерывно изменяют толщину слоя очеса. Затем очес режут на штапельки. В результате получают смесь неомыленного и омыленного в различной степени штапельного волокна, из которого получают крученую пряжу. П. Ч.

См. также: 32705, 34036, 34048

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

34289. Изучение некоторых масел семян семейства *Cucurbitaceae*. Чоудхури, Чакрабарти, Мукхерджи (Studies on some seed fats of Cucurbitaceae family. Chowdhury D. K., Chakrabarty M. M., Mukherji B. K.), J.

Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, 32, №7, 384—386 (англ.)

Исследован состав масел семян *Cucurbita Maxima* (M_1), *Lagenaria Vulgaris* (M_2), *Citrullus Vulgaris* (M_3) и *Benincasa Cerifera* (M_4), полученных экстракцией петр. эфиром (40—60°) из зрелых высушенных семян. Полученные масла обладают следующими свойствами: M_1 — содержание масла в ядре 48%; сапонификационный эквивалент (СЭ) 300,7; ИЧ (Вийс, 30 мин.) 98,3; неомыляемых 0,9%; свободных жирных к-т (ЖК), считая на олеиновую (I) 0,8%, n_D^{40} 1,4863. M_2 — содержание масла в ядре 45,1%; n_D^{40} 1,4711; СЭ 301,6; ИЧ 126,5; неомыляемых 0,7; ЖК 0,5%. M_3 — содержание масла в ядре 69,4%; n_D^{40} 1,4689; СЭ 298,2; ИЧ 116,2; ЖК 0,9%, неомыляемых 0,8%. M_4 — содержание масла в ядре 48,3%; n_D^{40} 1,4715, СЭ 301,3: ИЧ 126,8; неомыляемых 0,8%, ЖК 0,3%. Состав ЖК (в %), определенный спектрофотометрически: M_1 — пальмитиновой 16,9, стеариновой 14,0, I 24,7, линолевой (II) 44,4; M_2 — насыщ. к-т 17,8, I 18,2, II 64,0; M_3 — насыщ. к-т 22,7, I 18,7, II 58,6%; M_4 — насыщ. к-т 15,8, I 21,9, II 62,3. Все масла могут быть использованы в мыловарении и в произ-ве пищевых жиров. Н. Л.

34290. Изучение некоторых масел из семян семейства *Cucurbitaceae*. Чакрабарти, Чаудхури, Мукхерджи (Studies on some seed fats of Cucurbitaceae family. Chakrabarty M. M., Chowdhury D. K., Mukherji B. K.), Naturwissenschaften, 1955, **42**, № 11, 344—345 (англ.)

Исследован состав жирных к-т масел семян *Momordica charantia* Linn., разновидности muricata (M_1) и proper (M_2), *Trichosanthas anguina* (M_3), *Cucumis sativus* (M_4), *Luffa acutangula* (M_5) и *Luffa Aegyptiaca* (M_6). Исследованные масла имели следующие свойства: M_1 — цвет светлокоричневый; выход 29,9%; n_D^{25} 1,4962; сапонификационный эквивалент (СЭ) 302,6; иодное число (ИЧ) (Вийс, 30 мин.) 126,9; неомыляемых (Н) 1,4%; жирных к-т (ЖК), считая на олеиновую (I), 1,2%. M_2 — цвет светложелтый; выход 32,8%; n_D^{25} 1,4899; СЭ 301,5; ИЧ 123,5; Н 1,4%; ЖК 0,9%. M_3 — цвет светлокоричневый; выход 29,9%; n_D^{25} 1,4854; СЭ 300,6; ИЧ 108,7; Н 1,2%; ЖК 0,6%. M_4 — цвет светложелтый; выход 31,3%; n_D^{25} 1,4702; СЭ 298,1; ИЧ 118,5; Н 1,1%; ЖК 1,2%. M_5 — цвет светлокоричневый; выход 19,9%; n_D^{25} 1,4681; СЭ 297,6; ИЧ 95,7; Н 1,0%; ЖК 1,1%. M_6 — цвет светлокоричневый; выход 20,3; n_D^{25} 1,4672; СЭ 296,3; ИЧ 112,4; Н 1,3%; ЖК 0,9%. Найдено (спектрофотометрически и окислением по Бертраму), что в смеси жирных к-т M_1 содержится (в %) насыщ. к-т 30,47%, к-т с тремя сопряженными двойными связями, считая на α-элеостеариновую к-ту (II), 48,49%, линолевой (III) 8,83, I 12,21; M_2 — насыщ. к-т 25,90, II 40,34, III 18,48, I 15,28; M_3 — насыщ. к-т 20,70, II 25,90, III 21,30, I 32,10; M_4 — насыщ. к-т 13,23, III 52,43, I 34,78; M_5 — насыщ. к-т 24,13, III 37,09, I 38,78; M_6 — насыщ. к-т 19,20, III 50,56, I 30,24. Результаты исследования показывают, что M_1, M_2, и M_3 могут быть использованы как высыхающие масла в лакокрасочной пром-сти, M_4, M_5 и M_6 — при произ-ве мыла и пищевых жиров. Н. Л.

34291. Химическое исследование масла семян *Jatropha glandulifera* Roxb. Шетх, Десаи (Chemical examination of the seed oil of *Jatropha glandulifera*, Roxb. Sheth M. C., Desai C. M.). J. Indian Chem. Soc., 1954, **31**, № 5, 407—409 (англ.)

Изучен состав масла из семян *Jatropha glandulifera* Roxb., полученного экстракцией CCl_4; выход масла 20%, n_D^{30} 1,477, d^{29} 0,9066; число омыления 195,2; ацетильное число 16,8; ИЧ (Вийс) 117,8; кислотное число (считая на олеиновую к-ту) 5,6; число Рейхерта—Мейссля 1,65; число Поленске 0,88; неомыляемых 1,75%. Анализ метиловых эфиров, полученных из смеси жирных к-т, показал, что масло содержит к-ты (в %): миристиновую 2,34; пальмитиновую 14,5; стеариновую 5,97; олеиновую 34,19; линолевую 43,0. Н. Л.

34292. Масло дынных семян *Citrullus vulgaris*. Фэрчайлд, Джонсон, Реймонд (Melon seed (*Citrullus vulgaris*) oil from the Sudan. Fairchild P. L. K., Johnson R. M., Raymond W. D.), Colon. Plant and Animal Prod., 1955, **5**, №1, 62—63 (англ.)

Указано, что масло семян *Citrullus vulgaris*, произрастающей в Судане, может найти применение в качестве пищевого масла (после рафинации), но уступает по своим свойствам соевому и хлопковому маслам. Н. Л.

34293. Изменение содержимого хлопкового семени. Влияние разновидности и условий среды на содержание масла в ядре хлопкового семени. Стансбери, Кукуллу, Ден-Хартог (Cottonseed contents variation. Influence of variety and environment on oil content of cottonseed kernels. Stansbury Mack F., Cucullu Alva F., Den Hartog G. T.), J. Agric. and Food Chem., 1954, **2**, № 13, 692—696 (англ.)

Содержание масла в ядре исследованных хлопковых семян 8 разновидностей урожая трех лет из различных районов колебалось от 26,8% до 43,6% на абс. сухое в-во. Эти колебания в значительной степени зависят от разновидности семян и поэтому масличность ядра может быть повышена соответствующими селекционными мероприятиями. В то же время большое влияние на масличность ядра оказывают т-ра и кол-во осадков, преимущественно, в период созревания семени. Значительное влияние т-ры проявляется даже при постоянстве кол-ва осадков, а влияние последних значительно и в условиях постоянства т-ры. В проведенном исследовании оба эти фактора оказались равноценными. Дается ур-ние связи между ожидаемой масличностью ядра, средней его масличностью в данном районе в течение ряда лет, кол-вом осадков и средними значениями максим. т-р в период созревания семени. Г. Ф.

34294. Химико-аналитическое исследование масла из косточек оливки. Минго, Ромеро (Estudio químico-analítico del aceite de huesos de aceituna. Mingo M. de, Romero J. M.), Rev. real. acad. cienc. exact. fís. y natur. Madrid, 1953, **47**, № 4, 557—585 (исп.)

Стандартными методами подробно изучено масло из косточек оливки, заменяющее в Испании оливковое масло. Определено содержание твердых и жидких жирных к-т и изучены их свойства. Начато изучение неомыляемой части масла, в которой, кроме стеринов, найдены углеводороды, в частности сквален. Б. А.

34295. Фракционирование калиевых мыл горчичного масла с помощью мочевины. Мехта, Рао, Абхьянкар (Fractionation of potassium soap of mustard oil by urea. Mehta T. N., Rao B. Y., Abhyankar S. M.), Indian Soap J., 1955, **20**, № 12, 319—321 (англ.)

Методом фракционного осаждения мочевиной жирных к-т или их эфиров изучен кислотный состав горчичного масла. На основании иодных чисел и чисел нейтр-ции жирных к-т, выделенных из продуктов присоединения, был рассчитан состав горчичного масла (в %): насыщ. к-т 1,91, эруковой 44,13, олеиновой 25,60, линолевой 17,95 и линоленовой 3,01. А. Я.

34296. О биологически важных жирных кислотах. Томассон (Über essentielle Fettsäuren. Thomasson H. J.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 6, 390—393 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рассмотрен ряд ненасыщ. к-т C_6— C_{22}, а также их смесей, с целью выяснения связи между хим. строением к-ты и ее эффективностью как витамина F. Установлено, что у всех активных к-т двойная связь находится в положении 6—9, но наличия подобной конфигурации еще недостаточно для того, чтобы к-та была активной. К-ты типа линолевой обладают более сильным действием. А. В.

34297. Непрерывное обогащение масла земляного ореха витамином А. Уиллик, Фриман (Continuous enrichment of peanut butter with vitamin A. Willich R. K., Freeman A. F.), Food Engng, 1954, **26**, № 8, 129, 131, 166 (англ.)

Описана схема непрерывного обогащения масла земляного ореха витамином А, представляющая собой систему питателей с отрегулированной подачей ингредиентов витаминизированного масла в непрерывно действующий смеситель. М. С.

34298. О методике определения влажности семян арахиса. Стяжкина А. Г., Маслоб.-жир. пром-сть 1955, № 5, 24—26

Предложен новый метод определения влажности семян арахиса. Из средней пробы семян взвешивают в чашки Петри с точностью до 0,01 *г* две порции семян по 20 *г* (*a*). Семена размещают одним слоем и помещают чашки на 30 мин. в термостат при 130°, затем доводят т-ру до ~20° и вновь взвешивают (*b*). Подсушенные семена измельчают в ступке до размера частиц 1—1,5 *мм* и берут две навески по 5 *г* (*c*) с точностью до 0,01 *г* в алюминиевые бюксы. Выдерживают их 40 мин. в термостате при 130°, охлаждают в эксикаторе и взвешивают (*d*). Влажность семян определяют по ф-ле $100\ (ac - bd)/ac$. Г. М.

34299. К вопросу о полярных свойствах растительных масел. Копейковский В. М., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1955, № 11, 51—58

Измерены диэлектрич. постоянные (ε) 22 различных растительных масел отечественного происхождения в связи с другими физ.-хим. свойствами масел (уд. вес, коэфф. преломления, кислотное число, ИЧ, поверхностное натяжение). Измерения производились при частоте 10^6 *гц* (λ = 300 *м*) с помощью аппарата, работающего по методу биений. Показана связь между степенью ненасыщенности и ε масел. ε возрастает с увеличением содержания ненасыщ. соединений. Проведена классификация масел по величине ε. Показано, что величина уд. поверхностной энергии на границе раздела с воздухом последовательно возрастает в соответствии с ростом ε. М. С.

34300. Кинетика изменения диэлектрической постоянной при оксидации растительных масел. Копейковский В. М., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1955, № 11, 59—66

Проведена оксидация масел в различных температурных условиях (140, 170 и 200°) при одинаковом кол-ве продуваемого воздуха и времени опыта с целью выяснения изменения полярности образующихся в процессе окисления в-в. Исходное масло (льняное или ляллеманциевое) в кол-ве 1000 *г* помещалось в стеклянный цилиндр с трубками в крышке для термометра, подачи воздуха, отвода в атмосферу образующихся летучих продуктов и для отбора проб. Цилиндр обогревался электрич. воздушной баней. Воздух подавался компрессором (3,3 *л/мин*). Процесс длился 8 час. Первые 4 пробы отбирались через каждые 30 мин., остальные через 60 мин. Пробы анализировались на уд. вес, коэфф. преломления, вязкость, кислотное число, иодное число, перекисное число и диэлектрич. постоянную ε по методу биений. Наблюдения за изменением ε в связи с изменением других физ.-хим. свойств высыхающих масел при их оксидации показали, что рост ε, неравномерный в различных стадиях оксидации, наглядно свидетельствует о ходе процесса, начинающегося с образования перекисей с последующим переходом их в кетольные и енольные формы и заканчивающегося межмолекулярной и внутримолекулярной полимеризацией окисленных молекул. Рекомендуется в практике олифоваренного, линолеумного и других произ-в в качестве критерия готовности продукта вместо обычно применяемого измерения вязкости, которая сильно колеблется для различных масел и температурных условий, пользоваться измерением ε конечных продуктов, которая разнится очень незначительно для обоих масел и для всех т-р процесса, не выходя за пределы 3,8—4,0, т. е. составляя прирост на 0,6—0,8 единицы ε. М. С.

34301. Вариации размеров плодовых косточек. Омельченко Ф. С. Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1955, № 11, 43—45

Предложено проводить калибровку косточек только по толщине, применяя сита с продолговатыми, а не с круглыми, как при калибровке по ширине, отверстиями или решетку, набранную из колосников. Точность калибровки должна быть в пределах 1,0—1,5 *мм*, величина рабочей щели между обрушивающими валками при дроблении на 1,0—0,8 *мм* менее толщины данного класса обрушиваемых косточек. Чем точнее калибровка, тем на более крупные части дробится скорлупа, меньше образуется сечки ядра и необрушенных косточек, получается ядро лучшего качества. Н. Ф.

34302. Мгновенное испарение. Белтер, Бреке, Уолтер, Смит (Flash desolventizing. Belter P. A., Brekke O. L., Walther G. F., Smith A. K.), J. Amer. Oil. Chemists' Soc., 1954, **31**, № 10, 401—403 (англ.)

Описан новый, быстрый метод удаления р-рителя из твердого остатка после экстракции. Соевый лепесток, пропитанный р-рителем, через трубку Вентури поступает в испарительную трубку (Т) с внутренним диам. 76,2 *мм* и длиной зоны испарения 7315,1 *мм*, в которой он подхватывается потоком перегретого пара подаваемого в Т вентилятором через перегреватель. Отгонка р-рителя от лепестка производится во время его транспортирования в Т и завершается за 2—3 сек., отделение лепестка от паров р-рителя — в циклоне диам. 508,0 *мм*. Скорость потока паров р-рителя 457,2 *м/мин*. Т-ра паров на входе в Т 143,3—165,0°, на выходе 126,7—143,3°, т-ра выходящего из циклона лепестка 83,7—105°, общее содержание летучих в лепестке на выходе 3,06—7,32%, влаги 2,32—6,96% и р-рителя 0,20—0,75%. Для безопасности при последующей обработке лепестка, вероятно, необходима еще одна ступень отгонки р-рителя. Работа установки протекает без денатурации белковых в-в лепестка. В. Б.

34303. Обработка пальмового масла. Сеплаки (A pàlmaolaj feldolgozàsa. Széplaky Miklós), Olaj, szappan, kozmetika, 1955,4, № 2, 7—13 (венг.)

Продувание воздуха через пальмовое масло при 120—135° приводит к почти полному обесцвечению его. Обработка активной глиной (3% от веса масла) сильно уменьшает его окраску. Перекисное число масла после продувания воздухом повышается. При продувании воздухом с последующей гидрогенизацией (Ni-катализатор) перекисное число не повышается. Приведены графики зависимости твердости пальмового масла и маргарина от т-ры. Добавка до 50% пальмового масла улучшает качество маргарина (деформируемость при ~20°). Г. Ю.

34304. Дозирующие аппараты в процессах непрерывной рафинации жиров. Желтов И. П., Маслоб.-жир. пром-сть, 1954, № 5, 15—19

Описаны различные конструкции дозирующих аппаратов, применяющихся при непрерывной рафинации масел для дозировки масла и щелочи: усовершенствованный дозатор переливного типа, дозирующий аппарат для одновременной подачи двух жидкостей в определенном соотношении, агрегат, в котором кол-во дозируемой жидкости регулируется потоком основной жидкости. Г. Ф.

34305. Облагораживание черного хлопкового соапстока концентрированной щелочью. Якубов М. К., Храмушина-Пушкарь Л. М., Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 3, 14—16

Облагораживание черного хлопкового соапстока предложено проводить действием конц. NaOH при нагревании до 250°. Наиболее подходящим аппаратом периодич. действия может служить барабанная сушилка, а для непрерывного процесса аппарат с обогреваемым шнеком. Черный соапсток смешивали с 20%-ным избытком по отношению к жирным к-там (ЖК) 30—40%-ного NaOH и смесь подавали на шнек, где подогревали до 170—250°. Получаемое соапсточное мыло имело светложелтую окраску, не темнеющую на воздухе, и содержало 55—75% ЖК; 4—6% свободной NaOH и 15—25% влаги. Оно годится в качестве основы для произ-ва мыла. Титр ЖК повышается вследствие частично идущей р-ции Варентрапа. Н. С.

34306. Итоги изучения экономики хлопкомаслобойного производства. Брустер (Summary of study of economies of cottonseed oil mills. Brewster John M.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, **31**, № 12, 618 (англ.)

Исследована сравнительная экономич. эффективность 4 схем переработки хлопковых семян прессовым и экстракционным способом. Показано, что наиболее эффективной является схема «форпрессование — экстракция», которая может обеспечить увеличение выработки масла (по сравнению с переработкой хлопковых семян на гидравлич. прессах) на 10,8% и снижение себестоимости масла на 8,9%. Экстракция сырой мятки и переработка семян на шнековых прессах могли бы соответственно обеспечить увеличение выработки масла лишь на 9% и 2,1% и снижение себестоимости масла на 7,6% и 1,8%. Г. Ф.

34307. Материальный баланс производства тунгового масла. Холмс, Хофпойр, Мак-Кинни, Фриман (Materials balance in a tung oil mill. Holmes R. L., Hoffpauir C. L., McKinney R. S., Freeman A. F.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, **32**, № 5, 282—285 (англ.)

34308. К определению насыщенных кислот в животных жирах. Дроздов Н. С., Грушецкая Л. А., Тр. Моск. технол. ин-та мяс. и молоч. пром-сти, 1955, № 4, 54—57

Проведено сравнение методов колич. определения фракции насыщ. жирных к-т в жирах по Бертраму, Томасу и Чею и Твитчеллу. При анализе искусств. смеси жирных к-т (55,82% стеариновой и пальмитиновой к-т и 44,18% олеиновой и линолевой к-т) по способу Бертрама и по способу Томаса и Чея найдено, что расхождение не превышает 1% для средних значений, однако разница между отдельными определениями может достигать 5%. Точность определений, оцениваемая величиной средней квадратичной ошибки, примерно одинакова для обоих методов (±1,49 для способа Бертрама и ±1,67 для способа Томаса и Чея); ошибка определения по обоим способам несколько выше, чем ошибка роданометрии. По Бертраму всегда получается несколько более высокое содержание насыщ. к-т. Содержание насыщ. к-т в исследованной смеси, определенное обоими способами, всегда на 1—2% ниже действительного. При определении содержания насыщ. жирных к-т в свином жире найдено, что методы Бертрама и Томаса и Чея дают равноценные результаты, в то время как по методу Твитчелла постоянно получаются более низкие значения, что, вероятно, связано с тем, что по Твитчеллу определяются только высокомолекулярные насыщ. к-ты, дающие плохо растворимые свинцовые соли. Н. Л.

34309. Установка для сухой растопки твердых жиров. Тесленко Г. И., Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 5, 33—35

Описана установка для сухой растопки твердых жиров, позволяющая механизировать процесс загрузки и выгрузки барабана, увеличить в 5 раз производительность жиротопки при одновременном снижении расхода пара, использовать отработанный пар, не повреждать тару, улучшить санитарное состояние помещения. Г. М.

34310. Сравнение способов определения окислительного прогоркания пищевых жиров. Никкиля, Линко (Comparison of tests for oxidative rancidity in edible oils. Nikkilä Olavi E., Linko Reino R.), Suomen kem., 1955, **28**, № 3, 113—116 (англ.)

Исследовано самоокисление неочищ. соевого масла (СМ), рафинированного СМ, рафинированного СМ с добавкой 0,1% противоокислителя (Tenox II) и рафинированного рапсового масла. В образцах определялись перекисные числа (иодометрически) и содержание карбонильных групп (колориметрич. определением 2,4-динитрофенилгидразонов в щел. р-ре). Во всех случаях процесс окисления состоит из трех периодов — индукционного, ускоренного и замедленного окисления. Величина индукционного периода определяет относительную устойчивость масла к окислению. В первых двух фазах перекисное число увеличивается быстрее, чем карбонильное, в третьей — кол-во карбонильных соединений выше, чем перекисных. Рафинированное СМ легче окисляется чем неочищ., или содержащее противоокислитель. Найдено, что перекисное число с успехом может быть использовано для определения начала периода ускоренного окисления. Карбонильное число находится в тесной связи с появлением прогорклого запаха и вкуса, совпадающего с началом резкого увеличения карбонильного числа. Н. Л.

34311. Взаимодействие между синергистом и противоокислителем в жирах. Привет, Куакенбуш (The relation of synergist to antioxidant in fats. Privett O. S., Quackenbush F. W.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, **31**, № 8, 321—323 (англ.)

Скорость образования перекисей в жире в присутствии α-токоферола (I) значительно замедляется при добавлении лимонной (II) или аскорбиновой (III) к-ты, причем максим. синергетич. эффект достигается при их конц-ии в 0,025%. Увеличение конц-ии пропорционально снижает этот эффект, а при отсутствии I в жире добавление II или III вовсе не оказывает влияния на процесс образования перекисей. С другой стороны, I в свою очередь оказывает защитное действие на III, препятствуя ее окислению в присутствии перекисей, что доказано в опытах предварительного окисления жира до высокого перекисного числа и последующего добавления к нему I и III. В этом случае III окислялась значительно медленнее, нежели в отсутствие I. Обсуждаются современные представления о механизме действия синергистов в натуральных жирах и маслах. Г. Ф.

34312. Влияние нагрева на жирные кислоты некоторых жиров. Патхак, Матхур (The effect

of heat on the component acids of some fats. Pathak S. P., Mathur S. S.), Indian Soap J., 1954, **20**, № 2, 41—48 (англ.)

Исследован характер изменения жирных к-т коровьего масла и гидрогенизированного арахидного масла при нагревании их до 180—200°, что соответствует обычным температурным условиям жарения в процессе приготовления пищи. Выделенные из исходных жиров жирные к-ты разделялись на твердую и жидкую фракции. Метиловые эфиры каждой из них подвергались фракционированной дистилляции при высоком вакууме и вычислялся состав их жирных к-т. Другая порция исходных жиров употреблялась для жарения пончиков, которые затем разрезались, а содержащийся в них жир извлекался ацетоном и подвергался такой же обработке, как и исходный жир. Сравнение состава жирных к-т этих жиров до и после жарения показало, что при указанных т-рах часть олеиновой к-ты гидрогенизированного арахидного масла изомеризовалась, а содержание линолевой к-ты повысилось (с 11,7% до 14,0%). Жарение с коровьим маслом приводило к незначительному снижению содержания низкомолекулярных насыщ. жирных к-т (с 16,9% до 15,5%) и к повышению содержания олеиновой к-ты (с 14,3% до 19,5%) и октадекадиеновой к-ты (с 4,1% до 5,4%). Более высокая питательная ценность коровьего масла сохраняется и после жарения. Повышение кол-ва образующихся при жарении низкоплавких ненасыщ. к-т должно способствовать повышению усвояемости исследованных жиров. Г. Ф.

34313. Низкотемпературная гидрогенизация растительных масел в растворителях. Сокольский Д. В., Мелехина Л. С., Изв. АН Каз. ССР, № 123, серия хим., 1953, № 7, 20—29 (рез. казах.)

Показана возможность гидрирования жиров на скелетном Ni, полученном из 33% NiAl-сплава, при низких т-рах (30—60°) в неполярных р-рителях (бензол, толуол, ксилол). Скорость гидрирования хлопкового масла (ИЧ 110) при 50° в р-рителях выше, чем без р-рителя (в ксилоле в 1,8 раза, в бензоле в 4,3 раза и в толуоле в 5,6 раза). Энергия активации при повышении т-ры понижается (при 10—30° 10 000—30 000 *кал/моль*, при 30—60°—1500—5000 *кал/моль*). Температурный оптимум для бензола 30°, толуола 60—70°. Область т-р для бензола >30° и толуола >60—70° характеризуется отрицательным температурным коэффициентом. Н. Б.

34314. Гидрирование хлопкового масла на катализаторе никель на силикагеле, промотированном платиной и палладием. Бухман А. В., Сокольский Д. В., Изв. АН Каз. ССР, № 123, серия хим., 1953, № 7, 9—19 (рез. казах.)

Изучена кинетика гидрирования хлопкового масла (кислотное число 0,4, эфирное число 191,6, число омыления 192,0, ИЧ 101,7) на непромотированном и на промотированном Pt и Pd катализаторе Ni на силикагеле. Для приготовления катализатора 240 *г* силикагеля (поверхность 25 *м²/г*) и 500 *мл* р-ра, содержащего 150 *г* $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ прокаливают и восстанавливают (5 час., 600°). 1 *г* катализатора содержит 0,11 *г* Ni. При промотировании Pt вводят в виде хлорплатината, растертого с хлопковым маслом; хлорплатинат восстанавливают в течение 30 мин. при т-ре опыта. Для промотирования Pd к 1 *г* катализатора добавляют 10 *мл* абс. спирта и 1,7 *мл* водн. р-ра $PdCl_2$, содержащего 0,01 *г* Pd. Максим. скорость гидрирования на промотированном Pt катализаторе наблюдалась при 2% Pt по отношению к Ni, скорость гидрирования увеличивается в 23 раза по сравнению с непромотированным катализатором, но селективность уменьшается. Энергия активации равняется 6000 *кал/моль*, непромотированного 12 000 *кал/моль*. Гидрирование на катализаторе, промотированном Pd, следует вести при низких т-рах (40°). Промотирующий эффект Pd больше Pt и падает до нуля при повышении т-ры гидрирования до 120°. Порядок скорости гидрирования обратно пропорционален вязкости среды, поэтому добавление р-рителей ускоряет гидрирование при низких т-рах. Н. Б.

34315. Сушка и измельчение катализатора в масле под вакуумом. Голыня С. С., Смирнов А. В., Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 5, 35—36

Для повышения активности катализатора гидрогенизации жиров, увеличения производительности аппаратуры, сокращения расхода пара и труда предложено сушить катализаторный жмых при перемешивании в сухом масле под вакуумом (80—90°, 7 час.). Влажность катализатора при этом снижается от 80% до 1%. Окончание сушки определяется по быстрому увеличению т-ры до 110°. Описана конструкция аппарата. Н. Б.

34316. Исследование состава жирных кислот, получаемых окислением парафина. Маньковская Н. К., Аснина Ф. И., Тр. Всес. н.-и. ин-та жиров, 1954, № 15, 212—217

Проверена и доказана принципиальная возможность применения адсорбционного хроматографич. анализа (на окиси алюминия и на силикагеле) для разделения продуктов, образующихся при получении синтетич. жирных к-т из парафина. Разработан и предложен прием комбинированного разделения метиловых эфиров жирных к-т сначала на силикагеле, а затем на окиси алюминия, позволяющий разделить смесь эфиров на группы по функциональным заместителям в радикале к-ты. Показано, что наиболее четко идет разделение эфиров на группы для к-т, полученных окислением при более низкой т-ре. С повышением т-ры окисления увеличивается содержание кетокислот и других производных, которые обусловливают более темный цвет продукта. Исследование метиловых эфиров жирных к-т, не содержащих функциональных заместителей в радикале, и образующихся при окислении различных парафинов в разных условиях, показало, что в смеси содержатся эфиры с аномально повышенной адсорбционной способностью; высказывается предположение о том, что это эфиры изокислот. А. Я.

34317. Изучение приготовления моноглицеридов прямой этерификацией жирных кислот глицерином. Басу-Рой-Чаудхури, Чакрабарти, Саркар, Госвами (Studies of the preparation of monoglycerides direct esterification of fatty acids and glycerol. Basu Roy Chaudhury R. C., Chakrabarty M. M., Sarkar S., Goswami M. N.), Sci. and Culture, 1955, **20**, № 7, 344—345 (англ.)

Изучалась этерификация жирных к-т (стеариновой, пальмитиновой, миристиновой, лауриновой, олеиновой и линолевой) глицерином, при молярном соотношении 1 : 3, в присутствии NaOH в кол-ве 0,1% от веса к-т, при 180°. Скорость этерификации оценивалась по кислотному числу и содержанию моно-, ди- и триглицеридов в продукте этерификации, которое определялось ежечасно. Результаты анализов показывают, что сначала реакционная масса содержит больше триглицеридов, чем моно- и диглицеридов. В процессе р-ции содержание триглицеридов постепенно падает, а моно- и диглицеридов — растет. После 6 час. этерификации устанавливается равновесие между моно- и диглицеридами. Содержание моноглицеридов в конечном продукте много выше, чем содержание диглицеридов для к-т с более короткими цепями атомов С, и более или менее равно для к-т с более длинными цепями. Н. Л.

34318. Определение содержания никеля в саломасе колориметрическим методом. Каменева Н. Х., Коблянский А. Г., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1955, № 11, 39—42

Навеску саломаса расплавляют в тигле и поджигают. Остаток прокаливают, обрабатывают 6—8 каплями царской водки и выпаривают досуха, смачивают 2—3 каплями 20%-ной HCl, растворяют в 3—5 *мл* горячей H_2O и переводят в мерную колбу на 50 *мл*. Приливают 1—2 *мл* 20%-ного р-ра сегнетовой соли, 0,5—1 *мл* спирт. 1%-ного р-ра иода, вводят по каплям до обесцвечивания 10%-ный аммиак и 1 *мл* 1%-ного спирт. р-ра диметилглиоксима. Колбу встряхивают, доливают до метки водой и через 5—10 мин. приступают к исследованию окраски с помощью фотоколориметра «ФЭК — М». Доказана возможность визуального определения Ni при содержании Fe до 5γ в 1 *мл* с помощью колориметра Дюбоска по той же методике. Следует пользоваться р-ром с содержанием Ni 0,3—1,2 γ в 1 *мл*. Н. Б.

34319. Равновесный состав фаз системы глицерин — вода. Новиков В. П., Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 6, 16—18

Исследовался аналитич. метод определения равновесных составов фаз водн. р-ров глицерина (**I**), заключающийся в определении состава жидкой фазы по ф-ле $x'=(P-P_g)/(P_e-P_g)$ с последующим определением равновесного ему состава паровой фазы по ф-ле $1-y'=P_g(1-x')/P$ (если конц-ия **I** в р-ре <90 мол %) или по ф-ле $y'=P_e x'/P$ (если конц-ия **I** в р-ре 90 мол % и выше). Расчетные данные равновесного состава фаз хорошо совпадали с опытными даннными, полученными в пределах т-р 50—200°. Аналитич. метод определения состава фаз системы **I** — вода рекомендуется для практич. использования в технологич. расчетах производства **I**. М. С.

34320. Ускоренное определение иодного числа. Рыжова А. А., Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 5, 26—27

Предлагается для применения метода Гюбля в текущем контроле стеариново-олеинового произв-ва производить настаивание навески с реактивом Гюбля в течение 1 часа (вместо 24 час. по стандартному методу). Отклонение значений ИЧ, полученных по ускоренному способу, от определенных стандартным методом для олеина 2-го сорта (ИЧ 100—120) в среднем +4 единицы, для стеарина (ИЧ 18—35) +0,5. А. Б.

34321. Медицинские мыла. Гольдшмидт (Medicated soaps. Goldschmiedt Henry), Soap and Chem. Specialties, 1955, **31**, № 8, 40—42, 114 (англ.)

Обзор. Требования, предъявляемые к медицинским мылам. Произ-во и рецептура мыльной основы. Получение и рецептура различных видов медицинских мыл, содержащих альбумин, кремневую к-ту, выделяющих кислород, бактерицидных или дезодорирующих, дегтярных, серных, пережиренных. Библ. 12 назв. А. Я.

34322. Бактерицидные мыла в пищевой промышленности. Корф (Germicidal soaps... Newest aid to sanitation in food handling industry. Korff Ferdinand A.), Soap and Sanit. Chemicals, 1954, **30**, № 2, 44—45,91 (англ.)

Обсуждаются вопросы применения хим. в-в для целей санитарии и гигиены в пищевой пром-сти. Кратко описываются некоторые средства, применяемые для этих целей. Н. З.

34323. Мыльные хлопья с пермульгином и другими добавками. Вебер (Seifenflocken mit Permulgin und anderen Zusätzen. Weber K. L.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 12, 345—347 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описан способ произ-ва высококачественных хлопьев, содержащих 80% жирных к-т и 10% влаги. Требуемое качество достигается путем добавки пермульгина и других присадок, напр. эфиров целлюлозы. Пермульгин представляет собой смесь (в %) 35 жирных спиртов, сульфированных жирных спиртов и их натровых солей, 55 жирных к-т, 2 сульфата и 8 воды. Он эмульгирует жировой набор, при стирке эмульгирует кальциевые мыла, усиливает моющее действие и пенообразующую способность, хорошо влияет на кожу и волокно ткани, делает хлопья пластичными. Мыльная основа должна готовиться из первоклассного сырья, приводимые рецептуры включают 40—60% животного жира, 25—60% клеевых жиров и 15—40% нейтр. масел. Пилирование хлопьев ведется на вальцах с охлаждаемыми, полированными, стальными валками. А. Я.

34324. Исследование аммонийных солей жирных кислот. Стампф (An investigation of ammonium salts of fatty acids. Stumpf Martin L.), Amer. Paint J., 1954, **38**, № 45, 60, 61, 64, 66, 68, 69, 70—71 (англ.)

Исследованы свойства и выяснены возможности использования аммонийных мыл 12 жирных к-т. Мыла готовились путем полной нейтр-ции растворенной в этаноле жирной к-ты аммиачной водой при 30°. Последующая сушка полученных мыл должна проводиться при 30—40°, а хранение готовых продуктов — при 20—30°, так как при более высоких т-рах нейтр. мыла переходят в кислые мыла и в исходные жирные к-ты с выделением свободного NH_3. Большинство полученных мыл — порошки или пасты за исключением жидкого октоата аммония. Аммонийные соли двуосновных к-т — азелаиновой и себациновой, а также соль 12-оксистеариновой к-ты имеют т-ру плавления, соизмеримую с т-рой плавления стеаратов металлов; у остальных аммонийных солей т-ра плавления значительно ниже. Аммонийные соли большей частью растворимы в холодной и горячей воде, а также при нагреве во многих органич. р-рителях — спирте, ацетоне, бензоле, четыреххлористом углероде. Олеат, лаурат, пеларгонат и каприлат аммония являются хорошими моющими средствами, а также могут быть использованы для хим. чистки. Стеарат, пальмитат и 12-оксистеарат аммония можно использовать для придания водостойкости и гидростойкости поверхности штукатурки, цемента, кирпича, глины, а также поверхности текстильных материалов, бумаги и картона. С этой целью их вводят в состав некоторых из этих материалов или наносят в виде водн. р-ров мыл как поверхностные покрытия; сушат их при т-ре до 160°, причем часть аммиака (или весь он) улетучивается с парами воды, а освобождающаяся к-та придает пленке эластичность и водостойкость. Стеарат, пеларгонат, пальмитат и 12-оксистеарат аммония применимы в качестве эмульгаторов. М. Г.

34325. Применение непищевых масел в производстве мыл. Келкар (Use of non-edible oils in soap making. Kelkar G. M.), Indian Soap J., 1954, **20**, № 1, 13—15 (англ.)

Исследовалась возможность использования масел *Azadirachta Jndica*, *Pongomia Glabra* и *Callophyllum Inophyllum*) в произ-ве мыла для стирки, лишенного неприятного запаха и грязного цвета, свойственных этим маслам. Рекомендуется способ изготовления мыла на жировой основе, состоящей (в ч.) из 50 ядрового мыла (в виде хлопьев), предварительно полученного из указанных масел, 48 кокосового масла, 8 арахидного масла, 4 касторового масла и 7 канифоли. Пенообразующая способность и моющее действие мыл, изготовленных на базе каждого из указанных масел в отдельности, мало отличаются друг от друга. Г. Ф.

34326. **Быстрый метод определения содержания жирных кислот в туалетном мыле.** Молдавская С. А., Дмитриева Е. С., Маслоб.-жир. пром-сть, 1955, № 6, 21—22

Предложен быстрый и нетрудоемкий метод определения содержания жирных к-т в туалетном мыле с помощью прибора Чижовой для определения влажности. Между плитами прибора, нагретого до 160—170°, закладывают бумажные конверты для навесок мыла, через 2 мин. помещают их в эксикатор. Половину куска мыла превращают на терке в стружку, перемешивают и отбирают пробу 2 *г*. Два конверта с пробами помещают в прибор (160—170,° 5 мин.), затем в эксикатор и взвешивают на технич. весах. Содержание жирных к-т в мыле определяется по ф-ле: $[100-(x+0,6+0,5+1,5)]/1,08$ где 0,6 — среднее содержание электролитов в готовом мыле (на основании результатов ряда проведенных анализов); 0,5 — рецептурное содержание окиси цинка в туалетном мыле; 1,5 — среднее содержание глицерина, найденное эксперим. путем, 1,08 — коэфф. перевода жирных к-т в мыле, выведенный по числу нейтр-ции жирных к-т (найден эксперим. путем). Г. М.

34327. **Хроматографическое разделение восков.** Фукс, Йонг (Chromatographische Zerlegung von Bienenwachs. Fuchs W., Jong A. de), Fette und Seifen, 1954, 56, № 4, 218—220 (нем.)

Предложен способ фракционирования восков хроматографич. методом, для чего сделан спец. прибор. Он представляет собой трубку, наполняемую адсорбентом (окись алюминия, кизельгур). Нижняя часть трубки соединена с сосудом типа воронки и маностатом. Верхняя часть трубки открыта и изогнута. Анализируемый воск растворяют в полярном р-рителе, этот р-р проводят снизу под давлением маностата через адсорбент, после чего производят элюирование различными р-рителями. Выходящие сверху из адсорбционной колонки р-ры принимают в целый ряд пробирок, содержимое которых анализируют после удаления р-рителей, определяя т-ру плавления, показатель преломления, иодное, кислотное и эфирное числа. При применении кизельгура для элюирования используют CCl_4, толуол, $CHCl_3$, смесь $CHCl_3$ - C_2H_5OH (50 : 25) и эту же смесь с CH_3COOH (50 : 25 : 1). При адсорбции на Al_2O_3 под конец промывают смесью $CHCl_3$ - CH_3COOH (50 : 2 до 50 : 4). Приведены кривые адсорбции. Отмечено, что жирные к-ты сильно адсорбируются на Al_2O_3. Они элюируются только при добавлении 5—8% CH_3COOH. При применении толуола и $CHCl_3$ элюируются парафин- и эфирсодержащие фракции. Адсорбция на кизельгуре происходит хуже, чем на Al_2O_3. Т. Р.

34328. **Вещества, усиливающие пенистость и моющее действие.** Мейхью, Елинек, Стефсик (Foam and detergency improvers. Mayhew R. L., Jelinek C. F., Stefcik A.), Soap and Chem. Specialties, 1955, 31, № 7, 37—40, 167—169 (англ.)

Испытаны пенистость и моющее действие смесей алкиларилсульфонатов, без добавки и с добавкой неорганич. солей, с такими типичными неионогенноактивными в-вами как продукты р-ции таллового масла или алкилфенола или жирных спиртов с окисью этилена, или продукт конденсации лауриновой к-ты с диэтаноламином. Установлено, что новые неионогенные продукты на основе окиси алкиленов улучшают качество моющих средств, базирующихся на алкиларилсульфонатах, предназначенных как для тяжелых (наполненных универсальных моющих средств), так и для легких условий работы (без добавки неорганич. присадок). Особый эффект от применения указанных смесей проявляется при мытье посуды. Неионогенные агенты обладают, кроме того, растворяющим действием в отношении алкиларилсульфонатов и облегчают ввод их в жидкие моющие средства. А. Я.

34329. **Новое в производстве жирных спиртов.** Бернар (Une nouveauté dans la fabrication des alcools gras. Bernard André), Chimie et industrie, 1954, 72, № 5, 919—921 (франц.)

Описан з-д жирных спиртов, производящий 600 *т* спиртов ежемесячно. Гидрогенизация глицеридов производится с помощью водорода, полученного конверсией и содержащего 75% H_2 + 25% N_2. Процесс гидрогенизации (непрерывный) ведут при давл. 300—350 *ати* и ~300°. Тонко раздробленный катализатор замешивается с жиром при помощи мощных турбомешалок. Жир, поступающий на гидрогенизацию, проходит теплообменник, где нагревается готовым продуктом, вышедшим из реактора, а затем дополнительно в спец. электрич. подогревателе. Реактором служит вертикальная труба из нержавеющей стали высотой 12 *м* и диам. 50 *см*. Ф. Н.

34330. **Вопросы применения моющих средств.** Вальтер (Fortschritte und Entwicklung auf dem Wäschereigebiet. Walter Edmund), Wäscherei-techn. und chem., 1955, № 8, 567—570 (нем.)

Обзор развития моющих средств, стиральных машин и способов стирки. А. Я.

34331. **Отчет комитета литературных обзоров. 21-й годичный обзор литературы по жирам, маслам и детергентам, I, II.** Пискур (Report of the literature review committee. 21-st annual review of the literature on fats, oils, and detergents. I, II. Piskur M. M.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1955, 32, № 5, 255—271; № 6, 319—341 (англ.)

34332 Д. **Влияние условий хранения растительных масел на изменение неомыляемой фракции.** Малышева А. Г. Автореф. дисс. канд. биол. н., Карело-Финск. ун-т, Петрозаводск, 1955

34333 П. **Процесс приготовления стабилизированного арахидного масла.** Кокран, Картер (Process for preparing stabilized peanut butter. Cochran Walter M., Carter John.) [The Glidden Co.]. Пат. США 2708634 17.05.55

Метод приготовления арахидного масла, не выделяющего осадков при длительном стоянии, состоит в том, что очищ. земляные орехи жарят в присутствии гидрированного арахидного масла с ИЧ 40—60, отделяют орехи и размалывают. С. П.

34334 П. **Гидролиз жиров и масел.** Мурата, Хиго (Hydrolysis of fats and oils. Murata Hisahito, Higo Fujihiko) [Asahi Electrochemical Industries Co.]. Япон. пат. 3681, 3.08.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 13, 7920 (англ.)]

500 *г* гидрированного китового жира с т. пл. 39,3°, кислотным числом (КЧ) 5,3 и числом омыления (ЧО) 191,8 нагревают 5 час. в автоклаве при 170° с 7,5 *г* NaOH, 10 *г* NaCl и 150 *г* воды, получают продукт омыления с КЧ 158,3 и ЧО 194,2 и 21,6%-ную глицериновую воду. Ее отделяют, а продукт омыления нагревают 3 час. при 170° со 110 *г* воды и 10 *г* NaCl, получают продукт с КЧ 185,5 и ЧО 199,5 и 157 *г* 11,51%-ной глицериновой воды. Масло дважды промывают 150 *г* воды + + 10 *г* NaCl; общий выход глицерина 94,4%. В. Ч.

34335 П. **Дегидратированное касторовое масло.** Накадзима, Косуге (Dehydrated castor oil. Nakajima Satoshi, Kosuge Kiichi) [Soken Chemical Co.]. Япон. пат. 2837, 24.05.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 7, 5001 (англ.)]

Способ дегидратации касторового масла состоит в том, что масло нагревают в вакууме (5 *мм* рт. ст.)

в течение 1,5 час. при 250° с 0,2% H_2NSO_3H и 3% каолина. Полученный продукт фильтруют и получают дегидратированное касторовое масло с гидроксильным числом 10,6. Н. Л.

34336 П. Обработка жиров и масел (Treatment of fats and oils) [Bamag—Meguin A.-G.]. Англ. пат. 701181, 16.12.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 3, 233 (англ.)]

Патентуется аппарат для непрерывной дезодорации жиров и масел, представляющий собой колонку, разделенную на две части распределительной тарелкой с приспособлением в верхней части для поддержания пониженного давления, с устройством для равномерного прохождения масла или жира через тарелку и подачи их в нижнюю секцию. Последняя снабжена устройством для пропаривания жиров или масел во время их движения по колонне (через различные перфорированные устройства, изменяющие и замедляющие течение) и отводом для несконденсировавшегося пара с использованием тепла последнего для обогрева распределительной тарелки. М. С.

34337 П. Способ отбеливания масел. Бейли (Method of bleaching petroleum or fatty oils. Bailey A. E.) [Girdler Corp.]. Англ. пат. 700234, 25.11.53 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 3, 234 (англ.)]

Масло при т-ре отбеливания (95—135° для хлопкового, соевого, арахидного, кукурузного, подсолнечного, кунжутного и кокосового масел и 150—175° для пальмового масла) пропускают через слой, составленный из частично использованного и частично свежего адсорбента, напр. угля (причем для удаления воздуха он должен быть обработан паром), перемешивают масло со свежим адсорбентом при т-ре отбеливания и фильтруют. В. Ч.

34338 П. Аппарат для смешения жидкостей, их обработки и разделения. Андрюс (Apparatus for mixing liquids for treatment thereof and then separating them. Andrews T.) [Rose, Downs and Thompson Ltd]. Англ. пат. 716960, 20.10.54 [Paint, Oil and Colour J., 1954, 126, № 2930, 1372 (англ.)]

Патентуется способ удаления мелких частиц, коллоидов и смол из растительных масел и жиров путем их экстракции р-рителем без применения фильтров. Особенное внимание обращается на удаление коллоидов, присутствие которых загрязняет дистилляторы и влечет за собой потери масла в произ-ве. Для удаления коллоидов предлагается применение ряда связанных между собой камер и сливов с применением квасцов или хлорного железа для осаждения коллоидов. Г. Ф.

34339 П. Метод обработки соапстока. Кирби (Method of treating black grease. Kirby J. H.) [Humko Co.]. Англ. пат. 712398, 21.07.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 12, 2804 (нем.)]

Подкисленный соапсток выдерживают, самое меньшее, в течение 1 часа при т-ре >150° (рекомендуется т-ра 177—182°) и повышенном давлении. Для повышения давления и одновременного гидрирования вводят H_2. В. К.

34340 П. Процесс получения алюминиевых солей высших алифатических или алициклических кислот. Вильсон (Process for the production of aluminium salts of the higher aliphatic or cycloaliphatic acids. Wilson Ernest) [Minister of Supply]. Англ. пат. 693741, 8.07.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 1, 392 (англ.)]

Реакцию между щел. солью алифатич. или монокарбоновой алициклич. к-ты, содержащей по крайней мере 7 атомов С и водн. р-ром Al-соли, содержащим 11—13% избытка этого реагента (в расчете на Al_2O_3), проводят при pH 6,0—6,1 и 67°. В. Ч.

34341 П. Способ регулирования вспенивания водных растворов мыла и получаемый раствор. Маурер (Procédé de réglage du moussage des solutions aqueuses de savon et solution en résultant. Maurer James I.) [Sté Continentale Parker]. Франц. пат. 1078204.16.11.54 [Oléagineux, 1955, 10, № 4, 292 (франц.)]

Регулирование вспенивания достигается установлением соотношения между свободными жирными к-тами и общим содержанием жирных к-т в пределах 0,35—0,65%, путем добавки минер. к-ты или введением противовспенивающегося агента (при этом нельзя пользоваться мылами таллового масла). Способ этот может с успехом применять к мыльным р-рам, используемым в пром-сти для обработки металлич. поверхностей. А. Я.

34342 П. Усовершенствования в производстве восков (Perfectionnements apportés aux cires) [Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für Elektrochemische Industrie m. b. H.]. Франц. пат. 1061446, 12.04.54 [Chimie et industrie, 1954, 72, № 1, 110 (франц.)]

Воскообразные в-ва смешивают с кремнийорганич. мономерами или полимерами, содержащими метильные, фенильные или высшие алкильные радикалы или же с соединениями эфирного типа, в которых атом Si связан с органич. радикалом кислородным мостиком —O— или группой —OCO—. Н. А.

34343 П. Процесс обесцвечивания восков. Ашетт, Де-Лонжевьялль (Procédé de décoloration des cires. Hachette Bernard, Longevialle de Guy). Франц. пат. 1036351, 7.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 29, 6617 (нем.)]

Для отбеливания природных восков (карнаубского, канделильского, воска агавы и др.) их эмульгируют добавлением эмульгатора (мыла) и обрабатывают хлором в момент выделения. При этом свободный хлор может быть частично обратно связан с NaOH или Na_2CO_3 в виде жавелевой воды. Напр., 100 *кг* воска агавы при 90° эмульгируют в 2000 *л* воды в смесителе. Затем добавляют 20 *кг* жавелевой воды или 5 *кг* $Ca(ClO)_2$ при 36°. После получасового перемешивания для полного эмульгирования, в течение 1 часа пропускают ~ 15 *кг* HCl при дальнейшем перемешивании. В случае недостаточного отбеливания процесс повторяют. Затем следуют промывка, сушка и фильтрация. Для обработки воск можно растворять также в подходящем р-рителе. В. К.

34344 П. Одноатомный высший жирный спирт из воска. Мори, Мори (Higher monohydric aliphatic alcohol from waxes. Mori Takajiro, Mori Mikio) [Nippon Marine Industries Co.]. Япон. пат. 3127, 3.07.53 [Chem. Abstrs, 1954, 48, № 14, 8564 (англ.)]

100 *г* спермацетового масла нагревают с 0,1 *г* Na и 1 *мл* *изо*-C_3H_7OH, добавляют 11 *г* гранулированного NaOH и нагревают 3 час. при 180°, выход омыленного масла 90% (без Na и *изо*-C_3H_7OH тот же эффект достигается через 4 часа). После перегонки в вакууме получают первичный высший жирный спирт. В. Ч.

34345 П. Состав для чистки. Бриджер (Cleaning composition. Bridger Frederick G.). Канад. пат. 506367, 12.10.54

Состав содержит: 170 *г* безводн. мыла, 232 *г* тринатрийфосфата, 48 *г* смеси углекислой и двууглекислой соды, 312 *г* мыла из животных жиров, 65 *г* полифосфата натрия, 48 *г* ланолина, 737 *г* воды. Возможно также добавление пшеничных отрубей. Г. Ф.

34346 П. Синтетические детергенты. Траслер (Synthetic detergents. Trusler F. W.) [Colgate-Palmolive-Peet Co.]. Англ. пат. 705408, 10.03.54 [J. Appl. Chem., 1954, 4, № 8, ii 260 (англ.)]

Моноэфир, полученный взаимодействием многоатомного спирта (напр., глицерина) с жирной к-той C_8—C_{26} (предпочтительно C_{16}—C_{20}) (напр., к-ты гидрированного жира из рыб, гидрированного говяжьего жира, кокосового масла, воска), смешивают с алкилароматич. соединением, алкильная группа которого

содержит 8—26 атомов С (напр., полученным алкилированием бензола или толуола фракцией углеводородов C_9— C_{15}, предпочтительно C_{12}— C_{14}), и сульфируют олеумом. Полученную смесь нейтрализуют, смешиваю наполнителями (фосфаты Na и карбоксиметилцеллюлоза) и после высушивания распылением получают детергент, обладающий улучшенными пенообразующими и чистящими свойствами и содержащий 30% активного ингредиента, 10% пирофосфата и 20% триполифосфата. М. К.

34347 П. Способ получения капиллярноактивных продуктов сульфэнирования. Бургдорф, Фрочер, Пюшель (Verfahren zur Herstellung von kapillaraktiven Sulfonierungserzeugnissen. Burgdorf Kurt, Frotscher Herbert, Püschel Fritz). Пат. ГДР 3309, 5.02. 53

Смеси карбоновых к-т, их ангидридов или эфиров с гидрированными фураналканолами с числом С-атомов >5 обрабатывают сульфирующими средствами; в частности, с 3-(α-тетрагидрофурил)-пропанолом (I), 2-(α-тетрагидрофурфурил)-бутанолом и 5-(α-тетрагидрофурил)-пентанолом, а также производными оксиметил- и алкоксиметилфурфурола, с последующей нейтр-цией продуктов р-ции неорганич. или органич. основаниями. Агенты сульфирования могут содержать в виде добавок в-ва, связывающие воду. 5 молей алифатич. карбоновой к-ты с 12 атомами С и 5,5 молей I смешивают с 30 молями H_2SO_4 и смесь выдерживают при 50—100° до получения продукта, образующего с водой прозрачный р-р, после чего нейтрализуют. Я. К.

34348 П. Кремнийорганические соединения (Organosilicon compounds) [British Thomson-Houston Co., Ltd]. Англ. пат. 688408, 4.03.53 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 17, 10055 (англ.)]

Кремнийорганические к-ты и эфиры, содержащие S в углеродной цепи и применяющиеся для приготовления детергентов и как добавка к полисиликоновым маслам, получают из $HSCH_2COOH$ (I) и аллил- или винилсиланов. Смесь 10 ч. $(CH_3)_3SiCH_2CH=CH_2$ (II) и 15 ч. 98%-ной водн. I встряхивают до образования однофазной системы, оставляют на ночь, промывают водой и перегоняют; получают $(CH_3)_3Si\,(CH_2)_3\,SCH_2COOH$ (III), выход 54%, т. кип. 164—166°/9 *мм*, n_D^{20} 1,4790, d_{20} 1,0009. Аналогично получают $(CH_3)_3Si\,(CH_2)_2\,SCH_2COOH$, т. кип. 143—144°/7 *мм*, n_D^{20} 1,4811, из $(CH_3)_3SiCH=CH_2$ и I; $CH_3SiOSi\,(CH_3)_2\,(CH_2)_3\,SCH_2COOH$, т. кип. 149—150,2°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4588, d_{20} 0,9903 из $(CH_3)_3SiOSi\,(CH_3)_2\;CH_2CH=CH_2$ и I; этиловый эфир III, т. кип. 262—264°, 179—182°/45 *мм*, n_D^{20} 1,4630, d_{20} 0,9943, из II и этилового эфира I. В. Ч.

34349 П. Способ производства детергентных мыл. Сена (Savon détergent et son procédé de fabrication. Sena H. J.). Франц. пат. 1051809, 19.01.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 4, 954 (нем.)]

Любые, мелко настроганные, высушенные до небольшого содерж. влаги мыла смешивают с синтетич. моющими средствами и формуют в куски. А. Я.

34350 П. Способ обработки белья моющим средством. (Verfahren zum Reinigen von Wäsche) [C. Hartung, Seifen- und Glyzerinfabrik]. Швейц. пат. 289352, 1.07.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 26, 5879 (нем.)]

Сухое белье помещают не менее чем на 1 час в горячую, медленно остывающую ванну, содержащую на 1 *л* ~6—15 *г* моющего в-ва и 4 *г* пербората Na. Н. Ф.

34351 П. Мойка шерсти (Scouring of wool) [Pacific Mills]. Англ. пат. 700215, 25.11.53 [Dyer, 1954, 111, № 1, 36—37 (англ.)]

В отработанный моющий р-р вводят небольшое кол-во способной к ионизации соли, не образующей с обычно содержащимися в этом р-ре в-вами нерастворимых соединений; р-р выдерживают при повышенной т-ре до начала распада водножировой эмульсии, но без высаливания белковых и моющих в-в; жир отделяется на сепараторе. Напр., в 120 *гл* отработанного моющего р-ра (с содержанием 3,7% шерстяного жира), нагретого до кипения, вводят 589 *кг* NaCl. Р-р кипятят ~15 мин. до изменения цвета от рыжевато-коричневого до кофейно-коричневого и производят капельную пробу (при нанесении капли р-ра на фильтровальную бумагу должно образоваться темное центральное пятно и светлое наружное кольцо). Затем пропускают р-р через обычно применяемую для отделения жира сепараторную установку. Выход 315 *кг* высококачественного жира вместо 90—135 *кг*, получаемых при методах обычного сепарирования. Освобожденный от жира р-р пригоден для повторного использования без добавки кальцинированной соды и др. А. М.

34352 П. Эмульгатор. Хенкель, Рапп (Emulsifier composition. Henkel Konrad, Rapp Alfred) [Böhme Fettchemie G. m. b. H.]. Пат. США 2698304, 28.12.54

Композиция для приготовления стойких эмульсий из масла и воды состоит из 1 вес. ч. сульфамида общей ф-лы RSO_2NH_2 и ~3 вес. ч. водорастворимой соли дисульфимида общей ф-лы RSO_2NHSO_2R', где R — алкилфенил с числом атомов С в алкиле в среднем равном 12; R'— остатки бензола, толуола, тетралина, декалина и алкилбензола с числом атомов С в алкиле в среднем равном 12. Н. П.

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

34353. Институт сахарной промышленности за 10 лет существования Народной Польши. Петшиковский, Жеро (Instytut przemysłu cukrowniczego w okresie 10-lecia Polski Ludowej. Pietrzykowski Tadeusz, Zero Władysław), Gaz. cukrown, 1955, 57, № 6, 80—84 (польск.)

Обзорная статья с перечислением главнейших работ, выполненных сотрудниками ин-та. Л. Ш.

34354. Способ производства сахара из сахарной свеклы в эпоху Княжества Варшавского. Перетяткович (Sposób fabrykacji cukru z buraków cukrowych w Polsce z okresu Księstwa Warszawskiego. Peretjatkowicz Bolesław), Gaz. cukrown., 1955, 57, № 8, 143—144 (польск.)

Технологическая инструкция по произ-ву сахара из сахарной свеклы, написанная министром юстиции Княжества Варшавского Любенским, по поручению которого было также составлено в 1811 году первое полное руководство по произ-ву сахара из свеклы, уже имеет ряд элементов современного технологич. процесса: мойка и измельчение свеклы, обработка отжатого сока сухой известью и костяным углем, фильтрация и варка на волос с последующей кристаллизацией в формах и др. Л. Ш.

34355. Исследовательская организация по сахару в Британской Вест-Индии. Уиггинс (The British West Indies sugar research scheme. Wiggins L. F.), Chemistry and Industry, 1955, № 32, 1001—1005 (англ.)

Приводится описание оборудования лаборатории и эксперим. з-да, а также перечень некоторых вопросов, над разрешением которых в настоящее время работает исследовательская организация; в частности, ведутся опыты по разработке более совершенных методов удаления накипи в выпарных аппаратах, по использованию отходов произ-ва (багассы, фильтрпрессной грязи и мелассы) и очистке сока. Г. Б.

34356. Заводской опыт определения скорости фильтрации сока на фильтрпрессах. Замбровский

(Fabryczne oznacznaie szybkości cedzenia soku na błotniarkach. Zambrowskij W. A.), Gaz. cukrowan., 1955, 57, 160—161 (польск.)
Перевод (РЖХим, 1956, 8526). Л. Ш.

34357. **Об ионитной очистке сока.** Волохвянский В. М., Сахарная пром-сть, 1955, № 6, 15—17

В промышленных условиях на сахарных з-дах глубокой очистке ионитами подвергается только 50% сатурационного сока, что обусловливается слабой кислотоемкостью анионитовой смолы. Такой способ ионитной очистки ограничивает возможность дальнейшего совершенствования, так как отдельные его элементы не могут быть выявлены. Подчеркивается необходимость организации ионитной очистки на одном из з-дов в полном объеме, с автоматич. регулированием р-ции очищ. сока путем добавления извне щелочи или к-ты и с обращением особого внимания на совершенствование регенерации ионитов с целью резкого уменьшения расхода хим. реактивов. Г. Б.

34358. **Влияние на доброкачественность сока удаления из него аммиака и углекислого газа.** Карратерс, Олдфилд (The effect on juice purity of the removal of ammonia and carbon dioxide. Carruthers A., Oldfield J. F. T.), Internat. Sugar J., 1955, 57, № 681, 309—310 (англ.)

Опытами установлено, что при выпаривании сока 2-ой сатурации происходит удаление летучих в-в, в частности NH_3 и CO_2, в результате чего видимая доброкачественность (Д) сока несколько увеличивается (0,1—0,3 ед.); показано, что в том случае, когда при выпаривании происходит разложение сахара, то уменьшение Д не будет эквивалентно степени разложения сахара, так как одновременно, из-за удаления летучих в-в, происходит повышение Д сока. Г. Б.

34359. **О значении варки средних утфелей на рафинадных и вырабатывающих сырец заводах.** Долинек, Пршибил (O vyznamu vaření střední cukroviny v surovárně a v rafinerii. Dolinek A., Přibyl Fr.), Listy cukrovarn., 1954, 70, № 9, 205—206 (чеш.)

Доброкачественность средних утфелей должна быть ⩾84—86 ед., а у оттека поступающего на варку последнего продукта — 74—77 ед. При доброкачественности оттека ~70 ед. варка последнего продукта затруднена, кол-во мелассы и потери сахара в ней увеличиваются. Е. Ш.

34360. **Нужна ли костеугольная фильтрация для современных рафинадных заводов?** Шапиро Л. И., Сахарная пром-сть, 1954, № 5, 14—15

При выработке прессованного рафинада рекомендуется замена костеугольной фильтрации сиропов более простой и дешевой фильтрацией через карборафин. Для обработки продуктовых сиропов следует ввести вместо фильтрации дополнительную кристаллизацию продуктов. А. П.

34361. **Бактериологический анализ способствует правильному проведению процессов рафинирования сахара.** Оуэн (Efficiency of sugar refining processes indicated by bacteriological analyses. Owen Wm. L.), Sugar, 1954, 49, № 11, 46—48 (англ.)

Значительная часть неучтенных потерь сахара на з-дах, занимающихся рафинированием сахара-сырца, обусловливается жизнедеятельностью термофильных бактерий. Вредное действие бактерий сказывается также в ухудшении работы костеугольных фильтров (получается мутный фильтрат) и в получении сахара пониженного качества. Опыты по инвертирующей способности бактерий *Actinomyces thermophilus* показали, что доброкачественность сахарного р-ра плотностью 36,8% сухих в-в после заражения этими бактериями снижается за 48 час. с 91,3 до 78,91 (при 55°); а при плотности 50,6% сухих в-в за 24 часа с 96,42 до 88,73. Бактериологич контроль позволяет более эффективно проводить процессы рафинирования сахара. Г. Б.

34362. **Пропорциональный сливной расходомер.** Кулик М. И., Сахарная пром-сть, 1955, № 5, 35—37

Для приблизительного измерения кол-ва дефекованного сока и сока 1-й и 2-й сатураций на сахарных з-дах применяют в переливных ящиках измерительные приборы в виде прямоугольных или треугольных сливов. В этих приборах расход жидкости не пропорционален напору и с увеличением расхода жидкости чувствительность их резко падает. Предлагается применять слив, в котором зависимость проходящего кол-ва жидкости через его сечение была бы пропорциональна напору. Дается вывод ур-ния кривой очертания боковых сторон слива и основные расчетные ф-лы, удовлетворяющие равенству $Q = K \cdot H$, где Q — расход жидкости через слив, K — коэфф. пропорциональности и H — напор (расстояние от нижнего гребня слива до уровня верхнего бьефа). Рекомендуемый пропорциональный сливной расходомер может быть установлен в контрольных ящиках 1-й и 2-й сатураций, сульфитации сока и сиропа, а также в других местах, где требуется контролировать ритмичность работы по кол-ву производственной жидкости. Г. Б.

34363. **Дигестия свекловичной стружки и приготовление мезги самодействующей пресс-улиткой.** Долинек (Digesce sladkých řízků s připravou kaše samočinnou šekaňkou. Dolinek Alois), Listy cukrovarn., 1955, 71, № 5, 125—128 (чеш.; рез. русс.)

Описана предложенная Экк — Долинеком самодействующая пресс-улитка для получения мезги из свекловичной стружки при определении сахара в ней. Преимущества прибора: исключается отжим сока из стружки и высыхание ее; время подготовки стружки для дигестии на приборе Экк — Долинека сокращается до 1,5—2,25 мин. вместо обычных 5—6 мин. Прибор способствует более точному определению сахара в свекловичной стружке. Дан чертеж прибора. Е. Ш.

34364. **Недостатки при отборе проб в контроле сахарного производства.** Селикс, Шмидт (Nedostatky vzorkování při laboratorní kontrole cukrovarnického provozu. Selix M., Schmidt L.), Listy cukrovarn., 1954, 70, № 8, 183—184 (чеш.)

Отмечены положительные и отрицательные явления при отборе проб свекловичной стружки, отходов, полупродуктов, готовой продукции в контроле сахарного произ-ва, происходившие при обследовании 25 сахарных з-дов в произ-ве 1953 г. Е. Ш.

34365. **Применение метода Кольтгофф — Крёйсхера при анализе смеси сахаров.** Джанферрара, Паскуччи (Applicazione del metodo Kolthoff-Kruisheer alla analisi di miscele di zuccheri. Gianferrara S., Pascucci E.), Chimica e industria, 1955, 37, № 7, 545—547 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Описан метод исследования состава карамели (типа молочной) и определения в ней сахарозы, лактозы, глюкозы и инвертного сахара. Метод выполним, если известно содержание глюкозы в крахмальной патоке, входящей в состав карамели. В р-ре карамели определяют уд. вес и рефрактометрически сухой остаток. После осветления основным ацетатом Pb проводят инверсию с помощью HCl и определяют содержание сахарозы поляриметрически по разности до и после инверсии. В инвертированном р-ре определяют фруктозу по Фелингу (Kolthoff, Kruisheer, Z. Untersuch. Lebensm., 1929, 58, 261) после окисления глюкозы иодом. Разность содержания общей глюкозы и глюкозы, соответствующей содержанию сахарозы, представляет сумму содержания глюкоза + лактоза, в которой содержание лактозы вычисляют по рефракто-

метрич. коэфф. глюкозы и поляриметрич. коэфф. глюкозы и лактозы. К. Г.

34366. **Влияние аминокислот на количественное определение моноз по редуцирующей способности.** Забродский А. Г., Витковская В. А., Тр. Киевск. фил. Всес. н.-и. ин-та спирт. пром-сти, 1955, № 2, 164—177

Опровергается положение Кузина и Макаева, что причина повышения редуцирующих свойств (РС) моноз в присутствии малых конц-ий аминокислот (I) и их уменьшение в присутствии значительных конц-ий I, заключается в энолизирующем действии I. При малых кол-вах I, возможно их отщепление с образованием энольных производных сахара, чем вызывается повышение РС сахара. В конц. же р-рах I отщепление I затруднено и это приводит к уменьшению РС сахара, вплоть до их прекращения. Исследованиями доказано, что подавление РС сахара в конц. р-ре I происходит вследствие изменения pH среды и если добавить к фелинговому реактиву щелочь или Na_2HPO_3 в качестве буфера в кол-ве, необходимом для поддержания pH на обычном уровне, РС сахара проявляются полностью даже в 80%-ном р-ре I. Наблюдаемое же увеличение РС сахара в присутствии малых конц-ий I обусловлено образованием непрочных медно-аминных и ферроцианидноаминных комплексов, легче восстанавливаемых сахаром, чем медно-сегнетовый комплекс, что приводит к завышенным результатам определения. Кроме того, при этом понижается щелочность р-ра, что в известных пределах pH также повышает РС сахара. РС могут увеличиваться только до определенных конц-ий I, а в дальнейшем РС должны уменьшаться вследствие изменения pH в неблагоприятную для окисления сахара сторону. При продолжительном кипячении р-ра, особенно при избытке в нем медного купороса по отношению к сегнетовой соли, возможно увеличение РС за счет окисления I. При небольших конц-иях I метод Бертрана дает более точные результаты, чем метод Кьельдаля, так как в первом случае исключается прирост РС за счет I. Для анализов полупродуктов спирт. произ-ва рекомендуется пользоваться методом Бертрана. Г. О.

34367. **Косвенное определение поляризации белого сахара.** Акиндинов И. Н., Сахарная пром-сть, 1955, № 7, 30

Вместо прямого определения поляризации белого сахара, что в условиях заводской лаборатории не всегда можно осуществить, предлагается косвенный метод— по влажности и цветности сахара подсчитывать поляризацию его; соотношение между этими тремя показателями: поляризацией, цветностью и влажностью — взяты из ГОСТ на сахар, в котором, в зависимости от сорта, установлены различные значения указанных величин. Г. Б.

34368. **Физические основы для составления шкалы образцов интенсивности окраски.** Виллер, Боте (Physikalische Grundlagen für die Herstellung einer Farbtypenreihe. Willer Reinhard, Bothe Hans-Karl), Z. Zuckerind., 1955, 5, № 8, 381—383 (нем.; рез. англ., франц.)

На основе положений теоретич. физики выведено точное соотношение между интенсивностью окраски пробы сахара и использованным кол-вом красящего в-ва. Это соотношение позволяет, приняв за нормальный какой-нибудь определенный тип окраски, однозначно определить интенсивность окраски набора образцов, подобранных так, чтобы интенсивность их окраски равномерно возрастала (или, соответственно, падала) от образца к образцу. Дано обоснование метода и выведена выражающая указанное соотношение математич. ф-ла $\lg(1/1-J) = kF$, где J — интенсивность окраски, а F — содержание красящего в-ва. Составлена диаграмма, изображающая кривую зависимости между интенсивностью окраски и кол-вом красящего в-ва, выведенную теоретически и аналогичную кривую, полученную Шпенглером на основе эксперимента. Предложено, используя такой метод, разработать единую шкалу образцов для всей Германии. Л. Ш.

34369. **Об относительной сладости некоторых сахарных растворов.** Уимпер (The relative sweetness of some sugar solutions, a new angle. Whymper Robert), Manufact. Confectioner, 1955, 35, № 6, 15, 16, 19, 20, 22 (англ.)

Обзор. Приведены сравнительные таблицы относительной сладости сахаров, где за стандарт приняты сахароза или фруктоза. В. Н.

34370. **Быстрое определение кальция в сахарных растворах.** Парриш (The rapid determination of calcium in sugar liquors. Parrish J. R.), S. Afric. Sugar J., 1955, 39, № 8, 543, 545 (англ.)

Рекомендуется два способа для быстрого определения кальция в мелассе и в тростниково-сахарном соке, которые по точности не уступают оксалатному методу. 1-й способ — к 1,5—3,0 *г* мелассы добавляют 25—30 *мл* воды и 5 *мл* буферного р-ра; полученную смесь количественно переводят в колонку, заполненную катионитом, и пропускают со скоростью ≤10 $мл/см^2/мин$, после чего колонку промывают водой до получения бесцветного фильтрата. Элюирование кальция производят 60 *мл* 1 н. HCl с последующей промывкой водой в кол-ве 40 *мл*; к элюату добавляют 15 *мл* 6 н. NaOH и определение кальция в р-ре производят при помощи комплексометрич. метода (трилон Б). 2-й способ — к 100 *мл* сока добавляют 1 *г* основного уксуснокислого свинца, затем 1—2 *г* NaCl, фильтруют, отбирают 20 *мл* фильтрата, к которым добавляют 5 капель р-ра димеркаптопропанола и достаточное (5 *мл* или больше) кол-во р-ра NaOH для растворения; в полученном р-ре определяют кальций комплексометрич. методом. Приготовление реактивов: 1. буферный р-р — 70 *г* NH_4Cl + 600 *мл* NH_4OH (уд. в. 0,9) доводят дистил. водой до 1 *л*; 2. в качестве катионита используется «цеокарб 226» или другой катионит карбоксильного типа; высота слоя катионита в колонке (в виде бюретки) 8—10 *см*; катионит обрабатывается избытком 1 н. HCl, промывается водой и обрабатывается разб. буферным р-ром; 3-димеркаптопропанол готовится в виде 20%-ного спиртового р-ра. Г. Б.

34371. **Определение углекислоты в мелассе.** Фримль (Stanovení kyseliníku uhličitého v melasách. Friml M.), Listy cukrovarn., 1955, 71, № 5, 128—129 (чеш.; рез. англ.)

Описан метод определения CO_2 в подкисленной мелассе путем вспенивания ее. По сравнению с весовым методом он дает более точные результаты определения содержания углекислых солей в мелассе. Метод дает косвенное понятие о качеств. и колич. составе некоторых несахаров мелассы, в частности, красящих в-в. Установлено, что образование красящих в-в в результате конденсации аминокислот с сахарами протекает с выделением CO_2, в особенности при повышенной т-ре. Е. Ш.

34372. **Влияние задержки в переработке тростника на качество и технологические свойства сахаротростникового сока.** Гильбо, Колл, Мартин (Effect of delay in grinding on value and processing quality of sugarcane juice. Guilbeau W. F., Coll E. E., Martin L. F.), Sugar J., 1955, 18, № 2, 28, 30, 31 (англ.)

Опыты, проведенные Нью-Орлеанской (США) исследовательской лабораторией, показали, что чем больший разрыв по времени между уборкой сахарного тростника (Т) и его переработкой на з-де, тем хуже становится качество сока, что в свою очередь приво-

дит к резкому уменьшению выхода сахара-сырца. При переработке Т через 1,9 и 14 суток после уборки доброкачественность его сока соответственно составила 72,9; 65,5 и 61,6 ед., а выход сахара-сырца с содержанием 96% сахарозы уменьшился на 9-е сутки на 11,8%, а при переработке после 14 суток хранения на 23,2% по сравнению с выходом, полученным при переработке Т в 1-е сутки. Переработка сока из Т, хранившегося в течение 9 и 14 суток, сопровождалась известными трудностями — требовался большой расход извести, производительность отстойников уменьшалась на 15—20% и увеличивались производственные потери сахара. Г. Б.

34373. Использование багассы. Хансен (Bagasse utilization. Hansen Robert M.), Sugar J., 1955, 18, № 2, 32—38 (англ.)

Обзор. Как топливо багасса на произ-ве используется ~90%. Кроме того, багасса служит сырьем для произ-ва бумаги, строительного материала, пластич. в-в, фурфурола, кормов, продуктов сухой перегонки, активированного угля и других в-в. Библ. 91 назв. Г. О.

34374. Топка с забрасывателем для сахарных заводов. Миллер (The spreader stoker in the sugar factory. Miller Earle C.), Internat. Sugar J., 1954, 56, № 668, 221—223, Sugar, 1954, 49, № 4, 43, 46, 58 (англ.)

Описание топки с забрасывателем, рекомендуемой для сжигания багассы под паровыми котлами, установленными на тростниковосахарных з-дах. Г. Б.

34375. Об облагораживании крахмала. Самец (Über die Veredelung der Stärke. Samec M.), Österr. Chem. Ztg, 1955, 56, № 5—6, 66—71 (нем.)

Изложена современная теория строения крахмалов (К), отношения молекулы К к воде и процессов клейстеризации и набухания его. На основе этой теории даны характеристики, свойства, методы получения и области применения К различных модификаций. В частности, описаны набухающий К, дающий в холодной воде стойкий густой клейстер, К с повышенной вязкостью клейстера, пудинговый К и К, дающие в кипящей воде жидкие р-ры. Последние иногда обозначаются как растворимые К. Указано, что каждый из этих видов К, в зависимости от изменения условий произ-ва, может быть получен с различными физ.-хим. свойствами. Н. Б.

34376. Воздействие на пенообразование в соковой воде картофеля силициевых пеногасителей. Винклер (Die Wirkung von Silicon-Entschäumern auf die Schaumbildung von Kartoffelfruchtwasser. Winkler Siegfried), Stärke, 1955, 7, № 7, 177—180 (нем.)

Описаны методика исследований и результаты лабор. работ по изучению влияния различных пеногасителей на подавление пенообразования в конц. и разб. картофельном соке. *н*-Октилалкоголь снижает пенообразование из расчета 3% на каждый *мг* пеногасителя в 100 *мл* сока, а в разб. (1 : 5) соке — 4,1%. Испытания силициевого пеногасителя «Вакер SH» и препарата «Антиспумин» при оптимальных дозировках их в 5,4—5,5 *мг* на 100 *мл* конц. сока показали, что действие первого на пеногашение эффективнее в 4,1 раза и снижает пенообразование из расчета 14,5% на каждый *мг* пеногасителя в 100 *мл* сока. При исследовании их влияния на пеногашение в разб. соке заметной разницы не получено. Во всех случаях внесение пеногасителей в соковую воду в эмульгированном виде увеличивает эффект их воздействия. Н. Б.

34377. Новые сведения о получении белка из соковой воды картофеля. Гольдбах (Neuere Erkenntnisse über die Gewinnung von Eiweiß aus den Kartoffelfruchtwasser. Goldbach Walter), Stärke, 1955, 7, № 7, 173—177 (нем.)

Описан метод термич. коагуляции белка соковой воды картофелекрахмальных з-дов под давлением при т-ре 120—130°. Выпадающий в осадок при этих условиях белок легко фильтруется и может быть высушен без добавки других продуктов. Приведены технологич. схемы получения сухого картофельного белка и описана промышленная установка. В целях сокращения расхода пара на этой установке предусматривается многократное использование тепла: подогрев соковой воды в двух последовательных теплообменниках до 35° и свыше 40° конденсатами с последующих станций; подогрев до 80° соковым паром из конвертора, в котором под давлением производится коагуляция белка. Обезвоженный на сите белок содержит 10% сухих в-в, а после прессования 22%, он высушивается в сушилке до 6% влажности. Готовый продукт содержит сырого протеина 79%, из которого 80% усвояемый. Расход пара в 18 *ати* на подогрев соковой воды и коагуляцию белка составил 14 *кг* на 1 *кг* сухого продукта и электроэнергии 0,6 *квч*. Выход белка в среднем за год по весу неразб. сока картофеля достиг 1,1%. При применении центрифуг со сплошным барабаном и высоким числом оборотов возможно выделение из картофельной кашки до 70% сока, разбавленного на 20% водой. Н. Б.

34378. Производные крахмала, содержащие кремний. Керр, Хобс (Substituted silyl derivatives of starch. Kerr R. W., Hobbs K. C.), Industr. and Engng. Chem., 1953, 45, № 11, 2542—2544 (англ.)

Приведены способы получения и свойства продуктов р-ции крахмала и аналогичных материалов с замещ. силанами. К. Т.

34379 П. Приготовление уроновой кислоты и ее производных. Рейнерс (Preparation of uronic acids and derivatives thereof. Reiners Robert A.) [Corn Products Refining Co.]. Канад. пат. 504795, 3.08.54

Уроновую (в том числе глюкуроновую) к-ту и ее производные получают путем окисления водн. р-ра альдоз и их производных (в том числе глюкозидов) с альдегидной группой, защищенной ацетальной связью, газом, содержащим O_2, в присутствии катализаторов из группы Pt, Pd и их смеси. Т-ра окисления ~20° и выше, но ниже т-ры распада производных альдоз и уроновой к-ты. Продукт окисления гидролизуют, после чего из прореагировавшей смеси удаляют уроновую к-ту. В качестве поглотителя последней (и ее производных) применяют смолу, поглощающую к-ту. Неокисленные производные альдозы в р-ре подвергают повторному окислению в присутствии указанных катализаторов. Н. Б.

34380 П. Процесс окисления. Гисволд (Oxidation process. Gisvold Ole) [Regents of the University of Minnesota]. Пат. США 2702808, 22.02.55

Процесс избирательного окисления сахара, содержащего первичную группу у первого углеродного атома и имеющего кольцевое строение состоит в обработке сахара N_2O_4 в присутствии нейтр., инертного, сильно дегидрирующего в-ва. Окисляется только первичная гидроксильная группа до карбоксильной, кольцевое строение остается без изменения. В. Н.

34381 П. Способ получения простых и сложных эфиров углеводов. Лолкема (Verfahren zur Herstellung von Äthern und Estern von Kohlehydraten. Lolkema Jan) [N. V. W. A. Scholtens Chemische Fabrieken]. Пат. ГДР 7006, 5.04.54

Для получения углеводных простых или сложных эфиров или их смеси, сухих и набухающих в холодной и горячей воде и дающих р-ры, клейстер или суспен-

зию, углеводы смешивают с небольшим кол-вом водн. щелочи и этерифицирующими средствами. После того, как этерификация пройдет полностью или частично, т-ра смеси быстро и на короткое время повышается выше т-ры клейстеризации углевода. Масса выжимается тонким слоем и тотчас же высушивается. Этерифицирующие средства могут растворяться в летучих, органич. р-рителях и берутся в меньшем кол-ве сравнительно с их теоретич. расходом на этерификацию. Н. Б.

34382 П. Способ получения фурфурола. Кох, Детлов, Кроупа (Verfahren guz Herstellung von Furfurol. Koch Frits, Dethloff Heinrich, Kroupa Robert) [Phrix- Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 900220, 21.12.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 9, 2053 (нем.)]

Кислые, лучше подогретые р-ры пентоз в распыленном состоянии (в частности, под давлением) приводят в мгновенное соприкосновение с теплоносителем, нагретым до т-ры расщепления пентоз, и таким способом быстро нагревают их. Образующиеся водяные пары, содержащие фурфурол, по мере получения непрерывно отгоняют. В качестве теплоносителя применяют органич., не смешивающиеся с водой и растворяющие фурфурол жидкости с более высокой т-рой кипения, лучше всего — декагидронафталин. Л. Ш.

34383 П. Способ получения сахара. Фирлинг (Verfahren zur Gewinnung von Zucker. Vierling Karl) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 893472, 15.10.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 29, 6610 (нем.)]

Тонко размолотые растительные в-ва разделяют посредством воздушной сепарации на сахар и несахара. Выделение сахара из воздушного потока производят в электрич. установке для удаления пыли. Л. Ш.

34384 П. Диффузионная батарея. Мортон (Diffusionsapparat. Morton W. V.). Швед. пат. 142532, 13.10.53

Патентуется диффузионная батарея для высолаживания свекловичной стружки, состоящая из ряда диффузоров с механизмом в каждом из них, выносящим стружки из сока и удаляющим их из диффузора. Механизм, установленный на одном конце диффузора, состоит из ряда решеток, между которыми вращаются лопасти, подымающие стружку из сока на решетку и проталкивающие высоложенную стружку по решетке к разгрузочному отверстию. К. Г.

34385 П. Метод и аппарат для очистки клеровки сахара-сырца (Apparatus for and a method of clarifying the raw juices of cane sugar) [Braunschweigische Maschinenbauanstalt A.-G.]. Инд. пат. 49384, 5.02.54

Клеровка проходит через сосуд, разделенный на ряд сообщающихся двойных секций в одном направлении, а известковое молоко подается с противоположной стороны; одновременно в определенных секциях в смесь клеровки с известковым молоком вводится сатурационный газ. Г. Б.

34386 П. Способ извлечения сахара (Procédé d'extraction du sucre) [Soc. Deceli]. Швейц. пат. 292780, 16.11.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 21, 4743 (нем.)]

После подавления кристаллизационной способности солей щел.-зем. металлов действием электромагнитной индукции или радиоактивных агентов, диффузионный сок может быть непосредственно выпарен без обработки его известью и сатурационным газом. Л. Ш.

34387 П. Обработка сахара. Скляр (Treatment of sugar. Sklar Alfred Lee) [Virginia Smelting Co.]. Пат. США 2672428, 16.03.54

Процесс произ-ва сахара-сырца из сахарного тростника отличается тем, что, кроме обычных операций по извлечению, очистке, выпариванию сока и кристаллизации сахара из сиропа, предусматривается добавление гидросульфита натрия к соку в любой стадии технологич. схемы, начиная от получения сока и кончая выпариванием. Г. Б.

34388 П. Способ удаления коллоидных и (или) солеобразных веществ из сахарных соков или из растворов, дисперсных систем и суспензий, содержащих подобные вещества (Verfahren zur Entfernung von kolloidalen und/oder salzartigen Stoffen aus Zuckersäften oder salche Stoffe enthaltenden Lösungen, Dispersionen bzw. Suspensionen) [Braunsenweigische Maschinenbauanstalt A.—G.]. Пат. ФРГ 921980, 24.01.55 [Z. Zuckerind., 1955, 5, № 2, 99 (нем.)]

Способ отличается тем, что сахарный сок сначала доводят до pH ~ 10,8 (измерение в горячем соке) посредством одновременной обработки известью и CO_2 в многоступенчатой прогрессивной предварительной дефекации. Обработанный сок осветляют (отфильтровывают или декантируют) и затем подвергают вторичной обработке известью и CO_2 до pH ~ 9,2; при этом подводят больше CO_2, чем $Ca(OH)_2$. Сок, содержащий осадок от вторичной обработки, отделяют от осадка, который в качестве концентрата чистого карбоната вводится в соответствующую его pH ступень первой обработки известью и CO_2. Л. Ш.

34389 П. Способ производства сахара (Process for the production of sugar) [Süddeutsche Zucker- A.-G.]. Англ. пат. 697301, 16.09.53 [Internat. Sugar J., 1954, 56, № 661, 26 (англ.)]

Способ очистки сока отличается тем, что к сырому свекловичному или тростниковому соку добавляют небольшое кол-во CaO, освобожденного от крупных примесей пропусканием через вибрирующее сито, и выделившийся осадок отделяют на сопловом сепараторе; осветленный сок перед выпариванием обрабатывают небольшим кол-вом $Ca(OH)_2$ и CO_2 (для снижения pH), а осадок разбавляют сырым соком или жомопрессовой водой и опять пропускают через сепаратор один или несколько раз. Осадок может быть добавлен к измельченному тростнику или к свекловичной стружке перед извлечением сока. Г. Б.

34390 П. Сгущение растворов. Берджер, Каннингем (Concentration of solutions. Berger E. P. W., Cunningham G. L.) [Commonwealth Engineering Co. of Ohio). Англ. пат. 693149, 24.05.53 [Internat. Sugar J., 1953, 55, № 660, 350 (англ.)]

Способ сгущения сахарных р-ров отличается тем, что растворенное в-во непрерывно концентрируется за счет удаления р-рителя, способного кристаллизоваться. Р-р при перемешивании проходит серию холодильных камер с т-рой, понижающейся на каждой ступени на 2,2°, в результате чего выпадают кристаллы р-рителя. Когда кристаллы достигнут установленных размеров, их отделяют при помощи центрифуг; оставшийся р-р переводят в следующую камеру, где продолжается образование кристаллов р-рителя. Поверхность охлаждения каждой камеры должна быть $\geqslant 1$ *м*² на 41 *л* р-ра. Г. Б.

34391 П. Способ получения продуктов превращения высокомолекулярных углеводов и их производных (Procédé de préparation de produits de transformation d'hydrates de carbone à poids moléculaire élevé ou de leurs dérivés) [Henkel et Cie, G. m. b. H.]. Франц. пат. 1079570, 1.12.54 [Teintex, 1955, 20, № 8, 651 (франц.)]

Патентуется способ обработки высокомолекулярных углеводов и их производных (напр., целлюлозы, крахмала, пектина, алкалицеллюлозы, альгинатов, простых и сложных эфиров углеводов) без частичного разложения их, отличающийся тем, что подлежащий превращению продукт транспортируют путем вибрации по геликоидальному пути при обогреве горячими газами, пламенем, ИК- лучами или другим способом. Я. К.

34392 П. **Способ получения чистого крахмала.** Вегтер (Verfahren zur Gewinnung reiner Stärke. Vegter Herman Johan) [Maatschappij voor Kolenbewerking Stamicarbon N. V.]. Пат. ФРГ 929120, 20.06.55 [Stärke, 1955, 7, № 7, 189 (нем.)]

Получение чистого крахмала из жидкой суспензии измельченной кукурузы и других зерен осуществляется на одном или нескольких гидроциклонах соответствующей формы и размеров, в которые обрабатываемый материал подается под давлением. Конгломераты клеток размером от 40 до 75 μ отводятся в нижний сход, крахмал остается в переливной фракции. В эту фракцию попадают и мелкие оболочки зерна. Последние отделяются на желобах или сепараторах. Одновременно гидроциклоны отделяют тяжелые примеси — мелкий песок, окалину и т. п, которые не отделяются на шелковых ситах с диаметром отверстий в 75—80 μ. Эти загрязнения собираются вместе с конгломератами в нижнем сходе продукта. Н. Б.

34393 П. **Способ изменения содержания крахмала в веществах, используемых в качестве аппретов или продуктов, способных к брожению** (Procédé pour modifier la teneur en amidon des matieres utilisables notamment comme apprets ou produits fermentescibles) [Manton-Gaulin Manufacturing Co. Inc.]. Франц. пат. 1026232, 24.04.53 [Teintex, 1953, 18, № 8, 511 (франц.)]

Способ отличается тем, что крахмалистое в-во нагревают в виде водн. суспензии при т-ре ~ 93°, при которой происходит клейстеризация крахмала, после чего массу гомогенизируют под давл. 17,5—700 *am* (лучше под давлением между 28—280 *am*), охлаждают полученный р-р до т-ры не выше 65°, снова вводят крахмалистое в-во и гомогенизируют, причем до гомогенизации под давлением можно вводить мягчители (жиры, воски), повышающие качество аппретов. Я. К.

34394 П. **Способ получения водорастворимых производных крахмала** (Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Starke-Derivaten) [Sichel — Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 920780, 4.12.54 [Stärke, 1954, 6, № 11, 282 (нем.)]

Способ получения водорастворимых производных крахмала в конц. виде и загрязненных малым кол-вом минер. солей состоит в том, что крахмал смешивается с 2—3-кратным кол-вом водн. р-ра щелочи и образующийся после этого вязкий клейстер разжижается путем длительного перемешивания или при помощи продавливания через узкие отверстия. Разжиженный клейстер смешивается с монохлоруксусной к-той или ее Na-солью и перерабатывается известным способом. После полной или частичной нейтр-ции к-той продукт обрабатывается на вальцевой сушилке. Сухой продукт вследствие малого содержания поваренной соли не гигроскопичен и сохраняется длительное время. Н. Б.

34395 П. **Метод фракционирования крахмала. Бюс, Мютгерт, Химстра** (Verfahren zur Fraktionierung von Stärke. Bus Willem Christiaan, Muetgeert Johannes, Hiemstra Pieter) [Coöperatieve Verkoop- en Productievereniging van Aardappelmeel en Derivaten «Avebe» C. A.]. Пат. ФРГ 927140, 30.04.55 [Stärke, 1955, 7, № 3, 66 (нем.)]

Патентуется метод разделения амилозы и амилопектина, по которому 3—8%-ный крахмальный клейстер обрабатывают под давлением при т-ре 120—125° р-рами $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (20—30 *г* на 100 *мл*) или $(NH_4)_2SO_4$. При охлаждении вначале выпадает амилоза в форме, легко отделяемой фильтрованием; при дальнейшем охлаждении до 0° в течение 10—60 мин. выпадает амилопектин. Так как в присутствии солей сульфата р-ры крахмального клейстера получаются жидкими без гидролиза его, то по этому методу можно работать с концней крахмала до 20% (весовых). При повышении т-ры р-ции до 150—160° процесс разделения значительно ускоряется и облегчается. Прибавление к р-ру восстанавливающих в-в препятствует образованию темноокрашенных продуктов. Н. Б.

34396 П. **Способ приготовления растворимого порошкообразного пектинового препарата. Олсен** (Verfahren zur Herstellung eines löslichen pulverisierten Pektinpräparates. Olson Aksel G.) [General Foods Corp.], Пат. ФРГ 902110, 18.01.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 25, 5651 (нем.)]

Пектин суспендируют в нерастворяющей его жидкости, содержащей ионы металла в кол-ве, необходимом для образования на поверхности частиц пектина металл-пектинатной пленки. Пектин, покрытый пленкой, отделяют от жидкости и сушат. Л. С.

См. также: 32702; 10710 Бх

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

34397. **Использование сточных вод бродильных производств для изготовления пищевых дрожжей. Пелц, Шимек** (Erjedésipari moslékok felhasználása takarmányélesztö előállítására. Pelc Antal, Simek Ferenc), Elelmezési ipar, 1953, 7, № 6, 195–198 (венг.)

Техно-экономические соображения. Л. П.

34398. **Видоизменение метода висячей капли Линднера для получения дрожжей чистой культуры. Гофман** (Eine einfache Modifikation der Lindner'schen Tröpfchenmethode zur Herstellung von Hefereinkulturen. Hoffmann Ursula), Brauwissenschaft, 1955, 8, № 6, 128—130 (нем.; рез. англ.)

Каплю наносят не на покровное стекло, а на осколок покровного стекла, который непосредственно опускается в пробирку с питательным р-ром. Естественная окраска микроорганизмов и применение сорбита для лучшего диспергирования увеличивают гарантию получения чистой культуры. Видоизмененный метод осуществляется проще и быстрее. Рассматриваются преимущества и недостатки выведения чистой культуры в пивоваренном произ-ве. И. Г.

34399. **Ректификация сульфитного спирта на аппаратах спиртовых заводов, перерабатывающих мелассу. Грегор** (Rafinace sulfitového lihu na přístrojích melasových lihovarů. Gregor E.), Kvasný prumysl., 1955, 1, № 4, 86—90 (чеш.; рез. русс., нем.)

Сульфитный спирт-сырец пригоден для денатурирования, но непригоден для технич. целей. Получение х. ч. спирта возможно путем абсолютирования ректификата на ректификационных, обезвоживающих аппаратах спиртовых з-дов, перерабатывающих мелассу. Дано описание ректификации сырца, отделения и концентрирования метанола. Приведен расчет продуктов, расход пара. Из 100 *л* сырца с содержанием 96 *л* этилового и метилового спирта можно получить 74,8 *л* х. ч. или 77,5 *л* 96,5 об.% этилового спирта. Расход пара составит 460 *кг* на 100 *л* х. ч. спирта, содержащего 0,05 вес.% метанола. Е. Ш.

34400. **Разработка и внедрение в производство унифицированной схемы переработки патоки на спирт. Скобло Д. И., Мамуня А. У., Гилер Е. Е.,** Тр. Киевск. фил. Всес. н.-и. ин-та спирт. пром-сти, 1955, № 2, 70—85

На основе анализа различных технологич. принципов и аппаратурных узлов осуществленных схем произва были отобраны наиболее рациональные из них для разработки унифицированной схемы переработки пато-

ки на спирт. Производственная проверка схемы на Уладовском спиртовом з-де дала положительные результаты. Намечены пути дальнейшего совершенствования схемы. Г. О.

34401. **Созревание и старение ликеров и водок.** Вальтер (Reifung und Alterung von Likören und Branntweinen. Walter Erich), Alkohol-Ind., 1955, 68, № 13, 315—316 (нем.)

При искусств. старении водку подвергают действию серебряных препаратов для извлечения из спирта-ректификата альдегидов и сивушных масел. Ликеры нельзя подвергать действию этих препаратов, так как они разрушают ароматич. в-ва и изменяют вкус. Рекомендуется спирт, идущий на приготовление ликера, заранее подвергать старению. Изготовленный ликер для выравнивания вкуса выдерживают 10—14 дней. И. Г.

34402. **К вопросу стабилизации бутылочного пива.** Барне (L'interpretation pratique des rapports ayant trait a la stabilite des bieres. Barney J.), Petit J. brasseur, 1953, 61, № 2475, 915—917 (франц.)

Нестабильность пива объясняется не факторами биологич. порядка, а физ.-хим. изменениями колл. состава пива; они и вызывают помутнение и выпадение осадка. Рассматриваются причины помутнения: понижение т-ры, окислительные процессы, наличие металлов, крахмала или декстринов и солей щавелевой к-ты. И. Б.

34403. **Возделывание пивоваренных ячменей.** Гёпп (Vom Wesen und Werden des Braugerstenbaus. Göpp K.), Brauerei, 1953, 7, № 77/78, 561—563 (нем.)

Обсуждается влияние климата, почвы, погоды и агротехнич. условий возделывания ячменя на его пивоваренные качества. Сообщаются данные об урожайности и о посевных площадях ячменя в Германии с 1938 по 1953 год. С. С.

34404. **Применение жидкого рафинада, исключающего пастеризацию пива.** Яненш (Über flüssige Raffinade, die das Pasteurisieren von Malzbier erübrigen soll. Jonensch I.), Brauerei, 1953, 7, № 23, 201 (нем.)

Испытан спец. жидкий рафинад, который, подавляя дрожжевое брожение, должен был делать пастеризацию излишней. Опыты дали отрицательные результаты: жидкость сбраживалась дрожжами. И. Б.

34405. **Контроль фильтрации пива.** Шабо (Problèmes de filtration. Chabot E.), Fermentatio, 1954, № 1, 25—30 (франц.)

Фильтрация обусловливает внешний вид пива, придает ему стойкость (биологич., дрожжевую и колл.). Для контроля прозрачности фильтруемого пива рекомендуется фотометр, своевременно сигнализирующий появление мути. В. П.

34406. **Дикие дрожжи в бочковом пиве.** Хеммонс (Wild yeasts in draught beer. I. An exploratory survey. Hemmons Lois M.), J. Inst. Brew., 1954, 60, № 4, 288—291 (англ.)

Исследование проводилось для выяснения качества пива, подаваемого потребителю. Дикими дрожжами считали все дрожжи, не принадлежащие к *Saccharomyces cerevisiae*. Наиболее распространенными оказались *Pichia* и *Candida*; среди дрожжей обусловливающих порчу пива, его помутнение оказалось значительное число *Sacch. carlsbergensis* и *Kloeckera apiculata*. И. Б.

34407. **Дегустация пива и дегустаторы.** Руло (Die Kostprobe des Bieres und die Koster. Rouleau Henri), Brauwelt, 1953, 75, Ausgabe B., № 9, Beilage «Brauwissenschaft», 156—159 (нем.)

Дегустация дополняет данные физ.-хим. анализа и дает окончательную оценку пива. Приведены рекомендации по технике проведения дегустации пива. И. Б.

34408. **Болезни, порча и пороки вина.** Стоянов (Болести, повреди и недостатъци на вината. Стоянов Н.), Лозарство и винарство, 1955, 4, № 1, 60—64 (болг.)

Обзор сведений, необходимых для профилактики и лечения болезней и пороков вин. Особенно подчеркнуто значение правильного процесса брожения, роль SO_2 и важность строгого соблюдения правил гигиены при получении сусла и обработке вина. З. Б.

34409. **Устройство и работа солодовни.** Чабб (Compartment malting. Chubb A. R.), J. Inst. Brew., 1954, 60, № 3, 205—210 (англ.)

Описывается устройство и работа солодовни, выпускающей 11 000 *т* сухого солода в год. Емк. 96 силосов (диам. 2,4 *м*, высота 25 *м*) ~ 10 000 *м*³. Замочка производится в 4 танках с продуванием в них воздуха; ращение в 8-ящичной солодовне; продолжительность 6,5—9,5 дней, смотря по типу изготовляемого пива. Высушивается солод непосредственно дымовыми газами. Приводятся подробные данные по времени и т-рам операций. И. Б.

34410. **Современное оборудование и методы производства пива.** Дё (Les méthodes modernes et l'évolution du matériel en brasserie. Deux Y.), Industr. agric. et aliment., 1953, 70, № 11, 763—767 (франц.)

Дано краткое описание современных методов работы и оборудования следующих цехов пивоваренных з-дов: солодовенного, хранения ячменя, варницы, бродильного и выдержки пива, фильтрации и розливного. И. Б.

34411. **Технология и аппаратура фильтрации сусла по системе «Феникс».** Циммерман (Brautechnologische Einflüsse und sonstige Betrachtungen bei der Hopfentrubfiltration. Zimmermann Braumeister S.), Brauerei, 1954, 8, № 6/7, 35—37 (нем.)

Описывается установка фильтра спец. конструкции для отделения хмеля, промежуточного сборника отфильтрованного сусла и пластинчатого холодильника с отстойником охлажд. сусла. Рекомендуется грубое дробление хмеля, так как при нем получается достаточное кол-во мелких частиц хмеля для образования фильтрующего слоя на ткани; на этом принципе работает фильтр системы «Феникс» с вертикально расположенными рамами; загрязненные ткани очищаются и промываются спец. устройством. И. Б.

34412. **Децентрализованная холодильная установка на пивоваренном заводе и тепловой насос.** Грегуар (Décentralisation du froid en brasserie et pompe de chaleur. Gregoire H.), Rev. prat. froid, 1953, 8, № 12, 13—15 (франц.)

На примере заводской практики указывается на экономич. целесообразность децентрализованного расхода холода на пивоваренных з-дах, в особенности небольшой производительности (на з-де производительностью 40 000 *гл* в год экономия в расходе холода может достичь 50%); рассматривается действие теплового насоса и указывается возможность его применения на пивоваренном з-де. И. Б.

34413. **Условия сезона и заметки по первичному виноделию.** Хиккинботам (Seasonal vineyard and cellar notes. Hickinbotham Alan R.), Austral. Brew. and Wine. J., 1955, 73, № 8, 20—22 (англ.)

Рассматриваются климатич. условия сезона виноделия 1955 г. в Южной и Северной Австралии и даются практич. советы виноделам. И. С.

34414. **Возбудители спиртового брожения виноградных сусел Западной Сицилии.** Кастелли, Дель Джудиче (Gli agenti della fermentazione vinaria della Sicilia occidentale. Castelli Tommaso, Del Giudice Ernesto), Riv-

viticolt. e enol., 1953, 6, № 10, 307—314; № 12, 389—396 (итал.)

Итоги работ н.-и. центра по виноделию в г. Марсале по систематич. исследованию дрожжевой микрофлоры в разных районах Сицилии. Культуры дрожжей выделялись из сусел в ходе брожения три раза: в начале, в период бурного брожения и в конце брожения. Годы исследований 1945 и 1946 отличались разными метеорологич. условиями. Н. П.

34415. **Соки из винограда района г. Вьенн и витамин B_1. Дюпюи, Норц, Пюизе** (Les mouts de la Vienne et la vitamine B_1 en 1953. Dupuy Pierre, Nortz Maurice, Puisais Jacqus), Compt. rend. Acad. agric. France, 1955, **41**, № 1, 56—58 (франц.)

Исследовалось брожение сусла четырех сортов винограда с прибавлением витамина B_1 и без него. Найдено, что добавление витамина B_1 в кол-ве 50 или 75 *мг/л* одинаково ускоряет процесс брожения во второй стадии, когда уже перебродит примерно половина сахара. Брожение заканчивается на один день раньше. Н. П.

34416. **Новые методы сбраживания в виноделии. Штюрк** (Neuere Erfahrungen über die Gärführung. Stührk A.), Dtsch. Weinbau, 1953, **8**, № 16, 423—424 (нем.)

Новый метод «направленного» или замедленного брожения состоит в предварительном осветлении сусла центрифугированием, с применением дрожжей чистой культуры, акклиматизированных для работы при пониженных т-рах, и в проведении брожения при пониженных т-рах в заранее охлажденном сусле. Брожение получается замедленным, не столь интенсивным, что благоприятно отражается на вкусовых качествах вина и его букете. Метод более подходит к суслам небольшой конц-ии и кислотности. Отмечен метод сбраживания в герметизированных танках под давлением, образуемом CO_2, замедляющим процесс брожения. И. Б.

34417. **Реконструкция холодильного хозяйства пивоваренного завода по системе устройства центральной установки.**— (Brewery refrigeration plant a reconstructed centralised system.—), Engineering, 1954, **177**, № 4589, 58—59 (англ.)

До реконструкции имелось 5 холодильных компрессорных установок с 9 компрессорами. После реконструкции в отдельном здании помещено 5 аммиачных компрессорных установок, мощностью до 3 000 000 кал/час Центральная установка оказалась весьма экономичной по расходу на обслуживание (два человека в смену) и расходу топлива. И. Б.

34418. **Сульфитация столовых вин во время оклейки. Фалькович С., Остроброд А.,** Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1955, № 5, 59—60

В целях повышения устойчивости к инфекции столовых вин, рекомендуется ввести в практику з-дов обязательное сульфитирование во время оклейки из расчета 50 *мг/л* свободной SO_2. Г. О.

34419. **Обработка вин катионитами и анионитами. Хенниг** (Behandlung der Weine mit Kationen- und Anionen-Austauschern. Hennig K.), Dtsch. Weinbau, 1955, **10**, № 5, 126—128 (нем.)

Описаны опыты по обработке вина анионитами и катионитами для придания ему стабильности и приводятся данные хим. анализа опытных и контрольных вин. После пропускания вина через ионитовые колонки наблюдалось изменение хим. состава и ухудшение органолептич. свойств его. Поэтому вместо фильтрации через колонки предлагается добавлять непосредственно в вино определенное кол-во ионообменной смолы (в среднем 10—15 *г/л* на 24 часа). При этом опытное вино не ухудшало органолептич. свойств, а содержание К и Ca заметно уменьшалось, что предохраняло вино от выпадения винного камня. Также снижалось кол-во аминокислот, вызывающих белковое помутнение. О. З.

34420. **Определение сдабривающих вино сахаров методом хроматографии на бумаге. 1. Сообщение. Качественное определение глюкозы и других продуктов осахаривания крахмала. Талер** (Die papierchromatographische Untersuchung von Weinverbesserungs zuckern. I. Mitteilung. Qualitative Untersuchungen an Stärkezuckern. Thaler H.), Z. Lebensmittel — Untersuch. und Forsch., 1955, **100**, № 5, 359—366 (нем.)

Проведенные исследования показали, что метод хроматографии на бумаге дает возможность получить четкую картину состава смеси сахаров, образующихся при осахаривании крахмала. Получаемые при кислотном гидролизе наряду с глюкозой продукты реверсии — генцибиоза, изомальтоза и трисахарид — так же как и более сложные олигосахариды, поскольку они не сбраживаются, легко определяются этим методом в вине, сдобренном такою смесью сахаров. Л. Ш.

34421. **Хроматография на бумаге для определения эвгенола и анисового альдегида в десертных винах и напитках, приготовленных на вине. Мюльбергер** (Der papierchromatographische Nachweis von Eugenol und Anisaldehyd in Dessertwein und weinhaltigen Getränken. Mühlberger F.H.), Z. analyt. Chem., 1954, **143**, № 1, 21—30 (нем.)

В десертные вина для фальсификации добавляется эвгенол и анисовый альдегид. Для обнаружения эвгенола предлагается аммиачный р-р азотнокислого серебра, а для анисового альдегида гидразин и бензидин. Метод позволяет обнаружить 1—2 *мг/л* эвгенола и анисового альдегида. О. З.

34422. **Применение хроматографии для изучения яблочно-молочнокислого брожения в винах высшего качества района Тулузы. Ламазу-Бетбеде, Пек** (Application des techniques chromatographiques à l'étude de la fermentation malolactique dans les vins délimités de qualité supérieure de la région de Toulouse. Lamazou-Betbeder, mlle, Pech, mme), Ann. Inst. nat. rech. agron. E, 1955, **4**, № 3, 293—300 (франц.)

Проведен анализ 21 образца красных и розовых вин урожая 1947—1953 гг. на содержание спирта, летучей и общей кислотности. Для определения яблочной и молочной к-т использовалась хроматография на бумаге (РЖХим, 1955, 16615), которая позволяет также определять винную к-ту. Последняя обнаружена во всех винах, кроме вин урожая 1947 г. Установлено, что наличие яблочной и молочной к-т (возможность яблочно-молочного брожения) зависит от pH вина. При pH $\leqslant 3$ брожение не происходит. И. С.

34423. **Применение метода распределительной хроматографии на бумаге для исследования альдегидов коньячного спирта. Егоров И. А.,** Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР, 1955, 6, 509—511

Хроматографическое определение спиртового или эфирного р-ра альдегидов производится с использованием в качестве подвижной фазы *н*-бутилового спирта, насыщ. водн. аммиаком, а в качестве проявителя р-р 2,4-динитрофенилгидразина в 2 н. HCl. На хроматограмме появляются оранжевые пятна на желтом фоне в местах расположения альдегидов. Описанным методом установлено, что в число в-в, обусловливающих характерный для качественных коньяков максимум поглощения света при длине волны 280 *mμ*, входят ванилин с $R_f = 0{,}30$, этилванилин с $R_f = 0{,}57$ и неизвестный альдегид с $R_f = 0{,}20$. Эти в-ва появляются в коньячном спирте только в ходе выдержки. Г. О.

34424. Бутылочные затворы с клапаном из поливинилхлорида. Котасек, Фишнер (Lahvové uzávěry založené na tvarové paměti polyvinylchloridu. Kotásek Fr., Fišner B.), Chem. průmysl., 1955, 5, № 3, 135 (чеш.)

Приведено описание новой конструкции герметичной укупорки для бутылок (винных и др.) из жесткого поливинилхлоридного материала. Л. П.

34425 П. Солодовые напитки. Грей (Malt beverages. Gray Philip P.) [Wallerstein Co., Inc.]. Франц. пат. 2711963, 28.06.55

Способ предохранения «выброса» солодовых напитков, полученных брожением, заключается в добавлении к напитку Na-соли этилендиаминтетрауксусной к-ты в кол-ве, достаточном для связывания ионов тяжелых металлов, находящихся в напитке в неионизированной форме. Г. О.

См. также: 11063Бх, 11064Бх

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

34426. Значение «симплексов» как составных частей пищевых продуктов. Тейфель (Welche Bedeutung haben Nähr- und Wirkstoff- «Symplexe» als Bausteine der Lebensmittel. Täufel K.), Umschau, 1954, 54, № 13, 388—389 (нем.)

Обосновывается необходимость изучения пищевых в-в в их взаимодействии. Составные части пищевых продуктов (белки, жиры, углеводы и др.) образуют сложные системы из двух и большего числа компонентов — «симплексы», в которых свойства отдельных в-в изменяются, так что хим. характеристика их в изолированном состоянии недостаточна. Приводятся примеры. А. Е.

34427. Иониты в пищевой промышленности. Загродский (Wymieniacze jonowe w przemysle spozywczym. Zagrodzki S.), Przem. spożywczy, 1955, 9, № 8, 322—325 (польск.; рез. русс., англ.)

Обзор основных типов ионитов, в том числе и новых польских ионитов, видов и способов их применения в различных отраслях пищевой, а также фармацевтич. пром-сти. Л. Ш.

34428. Разрешение проблемы дефицита белка. Ташдиян (Solving the protein bottleneck. Taschdpian Edgar), Chemurgic digest, 1953, 12, № 6—7, 17—18 (англ.)

Рассматриваются пути получения белка из растений и протозоа. Выведено множество культур одноклеточной водоросли *Chlorella*. Выход белка достигает 63 *т/га*, тогда как соя дает только 1 *т/га*. В Англии во время войны применяли извлечение белка из травы и сена. Для повышения выхода белка опробована бактериальная ферментация остатка сена. Выход белка 4,7% от воздушно-сухого веса сена, содержавшего белка ~3%, в результате превращения клетчатки в животный белок. Пригодны также листья деревьев и овощей и всевозможные растительные отходы. Получаемый белок смешанного растительного и животного происхождения обладает высокой усвояемостью и слабым привкусом, который легко исправить добавлением вкусовых и ароматизирующих в-в; с добавлением небольших кол-в сахара, агара и апельсинного сока образует желе приятного вкуса; пригоден для повышения питательности хлеба, макаронных изделий, супов и эмульсий. Г. Н.

34429. Улучшение сохранности витаминов путем покрытия их защитной оболочкой. Дейвис (Individual wrapping for molecules halts vitamin spoilage. Davis Leon G.), Food in Canada, 1955, 15, № 11, 24, 28 (англ.)

Краткое сообщение о новом методе повышения устойчивости при хранении витаминов и других легко разрушающихся пищевых продуктов путем покрытия их мельчайших частиц кристаллич. оболочкой какого-либо защитного в-ва. Упоминается о методе определения дозы облучения пищевых продуктов при холодной стерилизации, путем вложения в единицу упаковки цветной целлофановой индикаторной бумажки, меняющей свою окраску при облучении свыше установленной нормы. Т. С.

34430. Химические вещества и ядовитые металлы в пищевых продуктах и воде. Тайлер (Chemical agents and poisonous metals in food and water. Tyler A.), Roy. Sanit. Inst. J., 1954, 74, № 10, 985—994 (англ.)

Доклад о вредных в-вах, добавляемых в пищевые продукты, и ядовитых металлах, встречающихся в пище. Рассмотрены случаи добавления хлористого азота и двуокиси хлора, иода, минер. масел, антиокислителей, сладких в-в в пищевые продукты; применение хлора и фтора при очистке воды; наличие Cu, Pb, Zn, As в продуктах; возможность загрязнения продуктов инсектицидами, средствами борьбы с грызунами и дезинфицирующими средствами. Приведены допускаемые пределы содержания вредных в-в в пищевых продуктах, узаконенные или рекомендованные в Англии. С. С.

34431. Следы металлов и качество пищевых продуктов. Дешрейдер (Les traces métalliques et la qualité des produits alimentaires. Deschreider A. R.), Rev. ferment. et inds. aliment., 1954, 9, № 2, 59—63 (франц.)

Сообщение на совещании общества химиков-экспертов Франции о законодательстве, нормирующем содержание металлов в пищевых продуктах и о проблеме малых кол-в металлов, загрязняющих пищевые продукты. А. Я.

34432. Применение химикалий в пищевой промышленности. Додс (Chemicals and food. A reconsideration. Dodds E. C.), Lancet, 1953, 1, № 25, 1211—1214 (англ.)

Указывается на недостаточность контроля за применением химикалий в пищевой пром-сти. Приведены примеры несчастных случаев. Делается вывод, что применение химикалий допустимо, но требует всестороннего изучения и строгого контроля. Г. Н.

34433. Влияние контактных инсектицидов на запах и вкус пищевых и вкусовых продуктов. Леман-Геймюллер (Über die Beeinflüssung von Geruch und Geschmack von Nahrungs- und Genussmitteln durch Verwendung systemischer Insektizide. Leemann-Geymüller H.), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1954, 45, № 5, 412—425 (нем.; рез. англ., франц.)

Проведены наблюдения над действием контактных инсектицидов (гексохлоран-гекса и гамма), ДДТ и сложного эфира фосфорной к-ты на вкус и запах фруктов, корнеплодов и других пищевых и вкусовых продуктов. Фрукты (яблоки и др.), обработанные гексахлораном, приобрели неприятный, специфич. запах даже в том случае, когда дезинсекции были подвергнуты деревья; гексахлоран скопляется в камбии стволов и влияет на вкус плодов в течение нескольких лет. Обработка указанными инсектицидами пищевых продуктов в тех случаях, когда последние не приобретали специфич. запаха, приводила к потере ими их естественного аромата. А. Е.

34434. Применение алюминия. Льюис (Aluminium in the fore. Lewis Floyd A.), Food Engng, 1954, 26, № 12, 96—97, 99—100 (англ.)

Вопросы применения алюминия в оборудовании предприятий пищевой пром-сти. А. Е.

34435. **Применение высокого вакуума в пищевой и фармацевтической промышленности. II.** Фаркаш, Кёрёши (A nagyvákuumtechnika alkalmazásai as élelmiszeriparban és a gyógyászati iparokban. II. Farkas Imre, Körösy László), Élelm. ipar., 1955, 9, № 2, 56—61 (венг.)

Обзор. Библ. 10 назв. См. РЖХим, 1956, 14757. Г. Ю.

34436. **Определение влажности посредством измерения давления пара.** Зимний (Feuchtigkeitsbestimmungen durch Messung des Dampfdruckes. Zymny E.), Z. Zuckerind., 1955, 5, № 8, 383—384 (нем.)

Описаны два новых прибора для быстрого и точного определения содержания влаги в разных продуктах. Первый из них основан на р-ции разложения CaC_2 водой, содержащейся в пробе продукта, с образованием C_2H_2. Представляет собой небольшой стальной сосуд, закупориваемый пробкой с манометром, который показывает давление образующегося при пробе C_2H_2. Показания переведены в весовые проценты. Второй прибор работает по следующему принципу. Выделяющиеся из пробы под действием вакуума пары воды конденсируются в охладителе в лед. По отключении вакуумнасоса и охладителя происходит обратное испарение льда, ведущее к соответственному повышению давления в замкнутой системе определенного объема, измеряемому масляным манометром, шкала которого отградуирована на граммы воды. Прибор обладает высокой чувствительностью, определяя кол-ва влаги до 10^{-6} *г*; представляет собой аппарат из твердого стекла, смонтированный в защитном футляре. Л. Ш.

34437. **Новый тип «жующего» тендерометра для определения консистенции пищевых продуктов. Оценка показаний прибора и предварительные опыты I.** Проктор, Дейвисон, Малецкий, Уэли (A recording strain-gage denture tenderometer for foods. I. Instrument evaluation and initial tests. Proctor Bernard E., Davison Sol, Malecki George J., Welch May), Food Technol., 1955, 9, № 9, 471—477 (англ.)

Описание, схема и фотоснимок прибора, сконструированного по принципу челюстей, жевательное усилие которых определяется при помощи электроники с применением осциллографа. Первые опыты определения консистенции пищи данным прибором получили положительную оценку. Т. С.

34438. **Порча продуктов с точки зрения микроэкологии.** Клейсон (Food perishability in terms of microecology. Clayson D. H. F.), J. Sci. Food. and Agric., 1955, 6, № 10, 565—575 (англ.)

Рассматриваются условия микробиологич. порчи пищевых продуктов в зависимости от хим. состава, pH, обсемененности окружающей среды, присутствия в-в, подавляющих развитие микроорганизмов, т-ры и пр. Т. С.

34439. **Микробиологическая порча промышленных товаров. Введение.** Ричардс (Microbial spoilage in industrial materials: introduction. Richards T.), J. Appl. Bacteriol., 1954, 17, № 2, 203—206 (англ.)

Общие указания об условиях роста микроорганизмов. Ф. А.

34440. **Поражение пищевых продуктов чудесной палочкой.** Полуэктов А. М., Тр. Кировского с.-х. ин-та, 1954, 10, № 1, 227—231

Изучены условия роста и пигментообразования чудесной палочки (*Bact. prodigiosum*). Найдено, что оптимальными условиями для развития последней являются: р-ция среды в пределах pH от 5 до 9 включительно; т-ра 8—37° (оптимальная) и содержание NaCl $\leqslant$ 7%. Образование продигозина происходит интенсивнее при повышенной т-ре (37°). Сухие пищевые продукты поражаются *B. prodigiosum* при их увлажнении, при достаточно высокой т-ре и умеренном содержании NaCl; готовые блюда (мясные и растительные) — при хранении их в теплых помещениях и несоблюдении санитарных правил. Посол мясных и рыбных продуктов и хранение их при низкой т-ре гарантирует от порчи *B. prodigiosum*. А. Е.

34441. **Содержание пантотеновой кислоты в пищевых продуктах тропического происхождения.** Асенхо, Муньш (Pantothenic acid content of tropical foods. Asenjo Conrado F., Muñiz Ana I.), Food. Res., 1955, 20, № 1, 47—54 (англ.)

Данные колич. определения пантотеновой к-ты в 123 различных пищевых продуктах, производимых или потребляемых в Порто-Рико и на соседних островах. В. Г.

34442. **Современные способы стерилизации пищевых продуктов.** Никкиля (Katsaus elintarvikkeiden sterilointitapojen viimeaikaiseen kehitykseen. Nikkilä Olavi E.), Tekn. kemian aikakausi lehti, 1955, 12, № 3, 69—71 (фин.; рез. англ.)

Обзор. Библ. 10 назв. М. Т.

34443. **О положении в пищевой промышленности.** Лескинен (Elintarviketeollisuuden näköaloja. Leskinen Pentti), Tekn. kemian aikakauslehti, 1955, 12, № 3, 73—77 (фин.; рез. англ.)

Освещаются положение и проблемы дальнейшего развития пищевой пром-сти в Финляндии. Значительно увеличилось произ-во хлебобулочных изделий, макарон, маргарина, кондитерских изделий, консервов, соков, безалкогольных и алкогольных напитков. Улучшилось качество шипучих вин, конфет, сыра, шоколада, плодово-ягодных консервов. М. Т.

34444. **Проблемы микробиологической порчи пищевых продуктов в Голландии.** Моссел (Some dutch microbiological food spoilage problems. Mossel D. A. A.), Food Manufacture, 1954, 29, № 6, 231—233 (англ.)

Обзор. Библ. 41 назв. Ф. А.

34445. **Улавливание пыли на предприятиях пищевой промышленности.** Вильямс (Dust recovery in the food industries. Williams A. E.), Food Manufacture, 1955, 30, № 6, 243—245 (англ.)

Описаны центробежные пылеуловители (циклоны), рукавные и водяные фильтры. Приведены схемы. Г. К.

34446. **Определение метионина в пшенице.** Гупта, Дас (Estimation of methionine in wheat. Gupta Y. P., Das N. B.), Sci. and Culture, 1954, 20, № 2, 90—91 (англ.)

Сравнительное определение метионина в пшенице с применением *Leuconostoc mesenteroide* и *Streptococcus faecalis* R. дало лучшие результаты с последним. В. Б.

34447. **О вкусе овсяной каши.** Моран, Хатчинсон, Томлинсон (The flavour of porridge. Moran T., Hutchinson J. B., Thomlinson J.), Nature, 1954, 174, № 4427, 458 (англ.)

Как показали проведенные опыты, главную роль в образовании «орехового» привкуса овсяной каши играет режим сушки овса до его переработки на крупу или хлопья. Состав топочных газов не имеет значения. Сушка овса должна проводиться в потоке воздуха, нагретом до 150° в течение 20 мин., пока влажность овса не снизится в среднем до 8%. При более высокой т-ре уменьшается время сушки. При размоле высушенного овса появляется приятный аромат. Тот же результат получен и при сушке пшеничного зерна. А. Е.

34448. **Доведение пересушенных зерен до влажности, требуемой при производстве взорванной кукурузы,**

путем смешения с более влажным зерном. Хьюлсен, Бемис (Reconstituting moisture in overdried popcorn by blending with wet popcorn. Huelsen W. A., Bemis W. P.), Food Technol., 1955, 9, № 9, 426—430 (англ.)

Показано, что во время хранения в эксикаторе при различном давлении паров воды влажность кукурузы быстро и резко меняется. При смешении кукурузы с влажностью >12,5% и <12,5% происходит выравнивание влажности зерен (12% оптимальная влажность для произ-ва взорванной кукурузы). Метод применим в производственных условиях. Т. С.

34449. **Сушка пшеницы. I. Механизм сушки. II. Сушка с продуванием воздуха через толстый слой зерна. Симмондс, Уорд, Мак-Юэн** (The drying of wheatgrain. I. The mechanism of drying II. Through-drying of deep beds. Simmonds W. H. C., Ward G. T., McEwen Ewen), Trans. Instn Chem. Engrs, 1953, **31**, № 3, 265—278, 279—288 (англ.)

I. Проведены опыты сушки одного слоя зерна пшеницы в эксперим. сушилке, описание и схема которой даются в статье. Влажность зерна определялась карбидным методом, дано определение понятий общей, равновесной и свободной влажности зерна. Выведены эксперим. ф-лы зависимости содержания влажности в зерне от т-ры, влажности и скорости продуваемого воздуха. Установлено, что потеря влаги зерном при сушке не зависит от скорости воздуха в пределах 9—49 *м/мин* и только незначительно возрастает при четырехкратном уменьшении его влажности, завися в основном от т-ры воздуха, продуваемого через зерно (в опытах от 21 до 77°). Величина усушки пропорциональна содержанию в пшенице свободной воды (т. е. разности между общим и равновесным содержанием воды); т-ра зерна в каждой стадии сушки связана с его влажностью ур-нием 1-й степени.

II. Предложены опыты сушки пшеницы в толстых слоях (от 7,5 до 30 *см*) при т-ре продуваемого воздуха 21—77° и скорости 6—31 *м/мин*. Экспериментально выведены ф-лы для расчета режима сушки с точностью 10%. А. Е.

34450. **Новые методы применения обычного атмосферного воздуха для сушки зерна. Теймер** (New methods of drying grain use of normal atmospheric air. Theimer Otto F.), Milling, 1954, **123**, № 5, 126, 128—129, 132 (англ.)

34451. **Исследование механических свойств основных частей зерна. Хусид С., Ильинская Л.,** Мукомол. элеват. пром-сть, 1954, № 9, 15—19

Проведено определение микротвердости оболочек (ТО) и эндосперма (ТЭ) зерен различных сортов твердой и мягкой пшеницы на приборе ПМТ-3 конструкции М. Хрущева и Е. Берковича. Дана схема прибора и подробное описание примененного метода. Установлено, что ТЭ твердой пшеницы (при влажности 9—11%) в два и более раза больше ТО; величина ТО высокостекловидных зерен мягкой пшеницы, как правило, близка к величине ТЭ. У мучнистых зерен мягкой пшеницы ТЭ равна или больше ТО. Результаты исследования ТЭ пшеницы 48 сортов и ТО 21 сорта представлены таблицей. Кроме того, показано на диаграммах продольного и поперечного разрезов зерна распределение величин ТЭ в зернах сортов Мелянопус и Лютесценс. Исследованием влияния влажности на величину твердости установлено последовательное ее уменьшение с увеличением влажности независимо от структуры, сорта и района произрастания пшеницы. С понижением т-ры твердость увеличивается; следовательно, оболочки и эндосперм становятся более хрупкими и в процессе измельчения сильно дробятся. А. У.

34452. **Производство хлеба из ржаной муки 86%-ного выхода. Фукс** (Backtechnische Erfahrungen mit der Roggenmehltype R 1320. Fuchs K.), Bäcker und Konditor, 1955, 9, № 5, 7—8 (нем.)

Приводятся указания по технологии произ-ва хлеба из ржаной муки 86%-ного выхода. Г. К.

34453. **Хлеб из муки цельного зерна. Грёнинг** (Zur Vollkornbrotfrage. Groening H.), Bäcker und Konditor, 1954, 8, № 6, 9—10 (нем.)

Показано, что хлеб из муки без отсева отрубей лучше усваивается и содержит белки алейронового слоя зерна, удаляемые из муки при отсеве отрубей. Указано, что муку из цельного зерна следует пускать на выпечку возможно скорее после помола. Г. К.

34454. **Темный и белый пшеничный хлеб. Монкрифф** (Brown bread and white bread. Moncrieff R. W.), Food Manufacture, 1954, **29**, № 1, 21—24 (англ.)

Обзор работ по сравнительной пищевой ценности пшеничного хлеба из муки различных выходов. Библ. 5 назв. И. М.

34455. **О контроле качества в производстве пирогов. Бисно** (Quality control in pie production. Bisno Lou), Baker's Digest, 1954, **28**, № 6, 35—38, 43 (англ.)

Аромат, пищевые качества и срок сохраняемости пирога обусловливаются его ингредиентами и контролем при его произ-ве. Сохраняемость изделий зависит от содержания сахара, толщины изделия и pH. Развитие плесеней в р-рах сахарозы идет быстрей, чем в р-рах глюкозы. Приведены данные развития микроорганизмов и дрожжей при неблагоприятных условиях изготовления пирогов и зависимость размножения их от pH. Рассматривается применение консервантов. Ф. Г.

34456. **Новый эмульгатор для хлеба. Бернбаум** (Functional characteristics of modern bread emulsifiers. Birnbaum H.), Baker's Digest, 1953, **27**, № 4, 19—20 (англ.)

Описан эмульгатор ТЭМ, в котором хорошо сбалансированы гидрофильные и липофильные группы. Он является улучшителем качества хлебных изделий, в рецептуре которых имеется жир. Применение эмульгатора ТЭМ также задерживает черствение хлеба. Ф. Г.

34457. **Большая фабрика мучных изделий.**— (World's largest bakery.—), Baker's Digest, 1953, **27**, № 4, 33—35 (англ.)

Описана ф-ка в Чикаго производительностью ~75 000 *т* в год, выпускающая различные сорта хлеба, печений, рулетов, кексов, вафель и др. Ф. Г.

34458. **Изменение сахаров в хлебопекарных тестах и в синтетических питательных растворах, подвергнутых брожению с дрожжами. Кох, Смит, Геддес** (The fate of sugars in bread doughs and synthetic nutrient solutions undergoing fermentation with baker's yeast. Koch R. B., Smith F., Geddes W. F.), Cereal Chem., 1954, **31**, № 2, 55—72 (англ.)

Изучены хроматографич. изменение сахаров во время брожения в опарном, безопарном тестах и выпеченном хлебе, приготовленных на различных сахарах. Испытывалась на синтетич. питательных р-рах способность сахаров к брожению. Выявлено, что сахароза быстро гидролизуется в безопарном тесте с 3% дрожжей. Глюкоза сбраживается одинаково как в присутствии, так и в отсутствие других сахаров. Глюкоза оказывает угнетающее действие на брожение фруктозы. Фруктоза сбраживается подобно глюкозе при отсутствии глюкозы, либо в присутствии ее в небольших кол-вах. Мальтоза обладает большей способностью сбраживаться в опарных тестах, чем в безопарных. Лактозу дрожжи совсем не сбраживают. Хлеб, при-

готовленный с сахарозой, содержит больше фруктозы, чем глюкозы. Ф. Г.

34459. **Об ингредиентах хлеба. Керк** (Let's look at our ingredients. Kirk Douglas J.), Bakers Digest, 1955, **29**, № 2, 38—39, 55 (англ.)

Доказывается необходимость пробных выпечек при введении в рецептуру хлеба новых ингредиентов. Приводятся данные изменения в рецептуре пшеничного хлеба кол-ва дрожжей, сахара, жиров и сухого обезжиренного молока за 1922—1954 гг. и два рецепта пшеничного хлеба. Г. К.

34460. **Ведение кислого теста. Субъективность органолептической оценки. Рюквардт** (Vom Sauerteig und seiner Führung. Beurteilung nach Geschmack its stets subjektiv. Rückwardt), Bäcker und Konditor, 1954, **8**, № 5, 5—6 (нем.)

Указаны наиболее благоприятные условия для жизнедеятельности дрожжей, молочнокислых и уксуснокислых бактерий в тесте. Отмечено, что лучшие вкусовые качества имеет хлеб с содержанием до 70—80% молочной и 20—30% уксусной к-т (от общего содержания к-т). Н. Ч.

34461. **Влияние веществ, сохраняющих мягкость мякиша хлеба, на его влажность. Сиберт, Уол, Мак-Ларен** (Effect of added softeners on moisture content of bread. Sieburth Janice F., Wahl Tom., McLaren Barbara A.), J. Amer. Diet. Assoc., 1954, **30**, № 4, 355—357 (англ.)

Проведены опытные выпечки пшеничного хлеба из муки высокого сорта и полученной из цельного зерна с добавлением полиоксиэтиленстеарата или картофельной муки для установления потери свежести при хранении, определяемой пенетрометрич. измерением сжимаемости мякиша, влажностью его и абсорбционной способностью. При хранении образцов хлеба в течение 3 дней при 30° установлено, что потеря влажности хлебом из цельного зерна проходила медленнее, чем в хлебе из сортовой муки, причем добавление полиоксиэтиленстеарата заметно замедляло эту потерю в последнем. Добавление картофельной муки не повлияло на потерю влаги. Подробно описана рецептура и метод выпечки образцов хлеба, дана сводная таблица полученных результатов по всем указанным показателям. И. М.

34462. **Определение хлебопекарных качеств муки по показаниям фаринограммы и миксограммы. Сиббит, Гаррис, Конлон** (Some relations between farinogram and mixogram dimensions and baking quality. Sibbit L. D., Harris R. H., Conlon T. J.), Baker's Digest, 1953, **27**, № 4, 26—29 (англ.)

Исследовано влияние качества белков твердозерной красной яровой пшеницы, произраставшей в различных районах Северной Дакоты (США), на показания фаринограммы и экстенсограммы и на связь данных приборов с качеством хлеба. Ф. Г.

34463. **Химический состав и хлебопекарные качества муки разных помолов. Энрикес, Поуррат** (Composicion guimica y aptitud panadera de harinas de diversos grados de extraccion. Henriquez Alberto, Pourrat B. Horacio), An. bromatol., 1953, **5**, № 1, 69—76 (исп.; рез. англ.)

Изучалось изменение хлебопекарных свойств и хим. состава муки в зависимости от величины ее выхода при помоле. Установлено, что минер. и витаминный состав возрастает при увеличении выхода муки. Особенно увеличивается кол-во Fe, тиамина, рибофлавина и жиров. При выходе >75% ухудшаются хлебопекарные свойства муки, но увеличивается прочность теста и способность поглощения воды, а, следовательно, и выход хлеба. Ф. Б.

34464. **Лабораторная тестомесилка с герметически закрывающейся дежей. Глинка, Андерсон** (Laboratory dough mixer with an air-tight bowl. Hlynka I., Anderson J. A.) Cereal Chem., 1955, **32**, № 1, 83—87 (англ.)

Тестомесилка имеет герметически закрывающуюся и открытую дежи, снабженные водяными рубашками. При работе с герметически закрывающейся дежей из нее можно удалить воздух и заменить его инертным газом, что позволяет исключить влияние кислорода на тесто при замесе и лучше изучать действие на него солей бромноватой и подноватой к-т и других хлебоулучшителей. Месилка имеет две прямых и одну изогнутую месильные лопасти, приводимые в движение планетарным приводом и описывающие сложные траектории. Дежи сделаны из луженой латуни внутренним диам. 140 *мм*, глубиной 120 *мм* и вмещают тесто из 100—200 *г* муки. Месилка снабжена мотором мощностью 1/4 *л. с.* и вариатором скорости. Приведены фотографии дежей, привода и траекторий месильных лопастей. Г. К.

34465. **Черствение хлеба и сохранение его в свежем виде. Дёрнер** (Altbackenwerden und Frischhalten von Brot. Dörner H.), Umschau, 1954, **54**, № 23, 714—715 (нем.)

Краткий обзор вопросов, связанных с черствением хлеба и с искусств. поддержанием его свежести путем примешивания в муку различных веществ. А. У.

34466. **Изменение величины поверхностного натяжения, влажности и pH в процессе выпечки и черствения хлеба. Чайка** (Zmiana wlanośći kapilarnych, wilgoci i pH w procesie wypiekania i czerstwienia chleba. Czajka Jan), Roczn. Państw. zakł. hig, 1954, **5**, № 4, 361—367 (польск.; рез. русс., англ.)

Исследованы изменения поверхностного натяжения, pH и влажности теста из пшеничной и ржаной муки разного помола в зависимости от продолжительности выпечки, а также в хлебе ржаном и пшеничном в разные стадии черствения. Установлено: незначительное изменение pH во время закваски теста и выпечки хлеба; постепенное снижение в процессе черствения хлеба pH мякиша и корки ржаного и пшеничного хлеба в течение всех 22 дней исследования; уменьшение влажности за это время в том и другом хлебе как в мякише, так и в корке, причем в последней она в течение первых 3 суток, наоборот, повышается; поверхностное натяжение колеблется в незначительных пределах, приобретая постоянную величину к концу выпечки и не изменяясь в дальнейшем при черствении. Л. Ш.

34467. **Об определении зольности в соленом хлебе. Провведи** (Sulla determinazione delle ceneri nel pane salato. Provvedi Fosco), Chimica, 1955, **31**, № 2, 41—44 (итал.)

Дан критич. разбор методов определения зольности хлеба, предложено объяснение потери Cl при озолении испытуемых образцов (ионообмен между NaCl и солями Mg, термич. разложение $MgCl_2$) и быстрый и более точный метод определения зольности хлеба. 5 *г* высушенного и измельченного образца хлеба 20—30 мин. размешивают в 50 *мл* CH_3OH (конц-ия 80°); при этом в р-р переходит весь NaCl и небольшое кол-во других минер. солей, содержавшихся в исходной муке. После фильтрации, 2—3-кратной промывки небольшим кол-вом CH_3OH (80° и чистым), выпаривания в платиновом тигле с помощью ИК-лампы и высушивания в муфеле (10—15 мин.) определяют вес экстрагированного NaCl и затем озоляют при 600°. Как показали опыты, суммарная зольность отмытого NaCl и остатка хлеба (после обработки 80° CH_3OH) практически совпадают с зольностью исходной муки, к которой добавлен р-р NaCl в дистилл. воде (соответствующие

цифры 0,65 и 0,64%; 0,48 и 0,45%; 0,63 и 0,61%). Л. П.

34468. **Контроль качества муки при помощи фотометрического анализа.** **Мамбиш И. Е., Суворов Н. С.,** Сообщения и реф. Всес. н.-и. ин-та зерна и продуктов его переработки, 1953, № 5—6, 5—9

На основе проведенных опытов по фотометрич. определению белизны муки в зависимости от кол-ва отрубянистых частиц зерна Всес. н.-и. ин-том зерна совместно с Киевским з-дом электроприборов сконструирован прибор ЦМ-2 для контроля качества муки по белизне. Дано описание прибора и способа пользования им. А. Е.

34469. **По поводу новой схемы контроля качества хлеба.**— Стандартизация, 1954, № 6, 83—85

Обзор откликов на статью Б. А. Николаева «Новая схема и методы контроля качества хлеба» (РЖХим, 1955, 10787). А. У.

34470. **Необходимость исследования причин различных свойств пшениц.** **Салливан** (Industry's stake in basic research. Sullivan Betty), Trans. Amer. Assoc. Cereal Chemists, 1954, **12**, № 2, 75—78 (англ.)

Указывается, что известны факторы, влияющие на мукомольные и хлебопекарные качества пшениц при их созревании, уборке и хранении, и что необходимо изучить основы процессов, вызывающих эти изменения, это облегчит пром-сти выбор соответствующих технологич. процессов при произ-ве муки и хлебных изделий. Г. К.

34471. **Вязкость уваренных кондитерских масс и ее практическое значение.** **Гудхейм** (The viscosity of cooked confections and its practical significance. Gudheim Arne R.), Manufact. Confectioner, 1954, **34**, № 12, 29—35 (англ.)

Вязкость, которая является очень важным показателем при выборе насоса, моторов и мешалок для процессов кондитерского произ-ва, легко определяется ротационным аппаратом системы Брукфильда. Приводятся (в виде кривых) результаты определения вязкости при разных т-рах в процессах нагревания и уваривания карамельного сиропа и охлаждения карамельной массы на столах. Во время нагревания сиропа между 65,5 и 93,3° наблюдается изменение нормального хода кривой вязкости, которое объясняется хим. изменениями в массе. Уваренные кондитерские полуфабрикаты показывают резко выраженную не ньютоновскую вязкость и тиксотропные свойства. В. Р.

34472. **Органолептические испытания порошка какао.** **Кнапп** (Die organoleptische Untersuchung von Kakaopulver. Knapp A.), Rev. internat. chocolat., 1955, **10**, № 7, 262—266 (нем.)

Органолептическая оценка проводится в арбитражных случаях для порошка какао без сахара и с добавлением сахара. 4 *г* порошка какао без сахара или с 6 *г* чистого сахара смешивают с небольшим кол-вом холодной дистилл. воды и разбавляют до 100 *мл* кипящей водой при помешивании. Смесь нагревают и кипятят несколько секунд, накрыв стакан часовым стеклом. Т-ра напитка должна быть >40°. Кол-во проб за одну дегустацию не более 5, все пробы должны иметь одинаковую т-ру. Дегустация должна проводиться не ранее, чем через 2 часа после приема пищи. Число участвующих специалистов — любое, но не менее трех. Формулировка заключения зависит от того, сравнивается ли испытуемый образец со стандартным или без него. Отмечается вкус, запах и внешний вид. Если при дегустации будут ощущаться твердые частицы (песок), то это отмечается при характеристике вкуса или внешнего вида. Б. К.

34473. **Способы изготовления и рецептуры мягких конфет.** **Ричмонд** (Manufacturing methods and formulas for fudge. Richmond Walter), Manufact. Confectioner, 1954, **34**, № 3, 49, 52—60 (голл.)

34474. **Принципы изготовления окрашенных и ароматизированных кондитерских изделий.** **Клайн** (Principles of processing. Clyne Ernest J.), Indian Sugar, 1955, 5, № 1, 30—33 (англ.)

Рассмотрены в общем виде условия и способы введения красителей и ароматизирующих в-в при изготовлении кондитерских изделий. Л. В.

34475. **История производства пралине.** **Мюллер** (Zur Geschichte der Pralinen-Fabrikation. Müller Wolf), Rev. internat. chocolat, 1954, **9**, № 3, 77—78 (нем.)

34476. **Увеличение производства глазури типа шоколадной с основой из гидрированных жиров вместо масла какао.** — (Increasing output of chocolate-type coatings. Hardened vegetable fats replace cocoa butter.—), Food Manufacture, 1955, **30**, № 6, 225—228 (англ.)

34477. **Использование лецитина в шоколадном производстве.** **Вейногст** (L'utilisation de la lécithine en chocolaterie. Wijnoogst H. C. J.), Inds et trav. outremer, 1955, **3**, № 14, 47—48 (франц.)

Приводятся рецептуры шоколада и глазури, которые показывают большую экономию масла-какао в случае применения лецитина. В. Р.

34478. **Уменьшение растрескивания бисквитов.** **Пенев** (За намаляване нацепването на бисквитите. Пенев П.), Лека промишленост, 1955, **4**, № 1, 23—24 (болг.)

Рассмотрены причины растрескивания бисквитов и указаны мероприятия для их устранения: 1) правильный подбор исходных материалов (муки, сахара, жиров, яиц) и расчет рецептуры, 2) соблюдение технологич. режима отдельных операций, 3) частая проверка толщины слоя теста, правильности штамповки, т-ры печи, методики охлаждения. Использован опыт советских специалистов. З. Б.

34479. **Состав арахиса в связи с переработкой и использованием.** **Хофпойр** (Peanut composition relation to processing and utilization. Hoffpauir Carroll L.), J. Agric. and Food Chem., 1953, **1**, № 10, 668—671 (англ.)

Ядро арахиса содержит ~50% масла и 30% белка. Масло состоит из глицеридов жирных к-т с длинной цепью и содержит токоферол, который является антиокислителем, обеспечивающим большую стабильность масла. Белок хорошо усваивается, в его состав входят 10 незаменимых аминокислот. Из углеводов в ядре содержится (в %) крахмала 4, сахарозы 4,5, пектиновых в-в 4, клетчатки 2. Ядро является богатым источником комплекса витаминов В; оно содержит (в γ/*г*): никотиновой к-ты 88—200, инозита 1800, пантотеновой к-ты 25, тиамина 8. 4—14,0. Витаминов А и Д практически не содержит. При обжарке ядра удаляется часть влаги и других летучих компонентов, белки денатурируются и, реагируя с сахарами, образуют неферментативное потемнение, сахара карамелизуются, некоторые полисахариды подвергаются распаду. Масло практически не подвергается хим. изменениям, ферменты инактивируются, некоторые термолабильные витамины разрушаются. Г. Н.

34480. **Молоко из арахиса.** **Субрахманьан, Мурджани, Бхатия** (A milk substitute from groundnuts. Subrahmanyan V., Moorjani M. N., Bhatia D. S.), Food Manufacture, 1954, **29**, № 7, 271—275 (англ.)

Описана технология произ-ва молока из арахиса. Отмечается высокая пищевая ценность этого продукта, содержащего (в %): белков 3,00, жиров 5,20, углеводов 0.80, минер. в-в 0,08. В 1 *л* арахисового молока содержится: тиамина 0,65 *мг*, рибофлавина 2,00 *мг*,

никотиновой к-ты 11,10 *мг*, аскорбиновой к-ты 17,7 *мг*, витамина А 1,400 м. е., витамина D 200 м. е. Приведена технологич. схема произ-ва и фотографии. А. Е.

34481. О количественном определении бензальдегида и ванилина в пищевых продуктах. Бёме, Винклер (Über die quantitative Bestimmung von Benzaldehyd und Vanillin in Lebensmitteln. Böhme Horst, Winkler Otto), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1954, **99**, № 1, 22—27 (нем.)

Рекомендуется объемно-аналитич. метод определения бензальдегида и ванилина посредством превращения их в оксимы с дальнейшим оттитровыванием освободившейся к-ты щелочью в присутствии индикаторов, используемых в ацидиметрии. Для пищевых продуктов с небольшим содержанием бензальдегида и ванилина (миндаль, марципан, ванильные порошки и др.) рекомендован фотометрич. метод их количественного определения, основанный на цветной р-ции этих альдегидов с 2,4-динитрофенилгидразином. Даются прописи работы по определению бензальдегида и ванилина в пищевых продуктах тем и другим методом. В. Г.

34482. Неглазированные шоколадом кондитерские изделия. Берман (Non-chocolate coated candies. Berman Matthew), Confectioners J., 1954, **80**, № 951, 11—12, 14, 16, 18 (англ.)

Даны рецептуры неглазированных конфет, хорошо сохраняющихся длительное время. Для придания некоторым неглазированным конфетам достаточной механич. прочности и, одновременно, свойства быстро растворяться во рту, конфетную массу уваривают до т-ры, на 1—2° превышающую обычную т-ру уваривания для данного типа глазированных конфет, вводят в рецептуру повышенное содержание твердого пищевого жира и уменьшают кол-во патоки. Изделия выпускаются в виде плиток в обертке. Рецептуры предусматривают введение миним. кол-ва воды, применяя растворение сахара в других содержащих воду ингредиентах. А. К.

34483. Подавляющее действие серина на стафилококков, вызывающих пищевое отравление (Inhibiting effect of serine on food poisoning staphylococci), Northwestern Miller, 1954, **252**, № 18, 32, 34, (англ.)

Установлено подавляющее действие серина (I) в кондитерских изделиях на стафилококков, вызывающих пищевое отравление, при добавлении его к ванильному крему в конц-иях 0,2—0,3 вес.%. Показано, что бактериостатич. действие зависит от кол-ва I и стафилококков. Если в рецептуру крема не включалось молоко, действие I было более эффективным и еще более увеличивалось при исключении яиц. Кокос ликвидировал действие I против стафилококка. Ф. А.

34484. О рационализации хранения полуфабриката черного байхового чая. Гогия В. Т., Бюл. Всес. н.-и. ин-та чая и субтроп. культур., 1954, № 2, 50—55

Заводскими опытами установлены оптимальные условия хранения полуфабриката черного байхового чая на первичных фабриках: относительная влажность воздуха 40—55% и т-ра 33—40°, при которых влажность чая не увеличивается выше 4,5—4,7%, а качество улучшается. Подобные результаты получены также при защите полуфабрикатов чая от влаги в герметически закрывающихся закромах. Предлагается построить на первичных чайных ф-ках закрома, обогреваемые теплом чаесушильных печей. А. Е.

34485. Антиокислительные свойства и бактерицидное действие пиперина, изоникотинилгидразида и родственных им веществ. Хассельстром, Датео, Левинсон, Стал, Хьюитт, Конигсбейкер (Antioxidant activity and antagonism to microbial growth by piperine, isonicotinyl hydrazide and related compounds. Hasselstrom Torsten, Dateo G. P., Levinson H. S., Stahl W. H., Hewitt E. J., Konigsbacher K. S.), Food Res. (Chicago), 1954, **19**, № 4, 373—376 (англ.)

Изучено антиокислительное и бактериостатич. действие черного молотого перца, как такового, и некоторых хим. в-в, родственных пиперину, входящему в состав черного перца. Показано, что при конц-ии 0,1% перец и ряд выделенных из него в-в задерживают развитие плесени и являются антиокислителями, но в конц-иях, практически применяемых в кулинарии, перец не задерживает порчу пищевых продуктов. Т. С.

34486. Быстрый метод определения малых количеств цикория в кофе. Митра, Рой (A rapid method for the detection of small amounts of chicory in coffee. Mitra S. N., Roy S. C.), Current Sci., 1953, **22**, № 4, 116 (англ.)

К 50 *мл* 2%-ного экстракта кофе прибавляют на холоду 3 *мл* 10%-ного р-ра ацетата свинца, перемешивают и фильтруют. К 5 *мл* фильтрата приливают 5 *мл* реактива Селиванова (0,05 *г* резорцина в 100 *мл* 50%-ного р-ра HCl) и 1 *мл* конц. HCl. Слабо кипятят 1 мин., оставляют стоять 10 мин. При 1—2% цикория жидкость сделается красной, при 2,5% — окраска огненная, соответствующая от 7 до 8 цветовых единиц по колориметру Ловибонда. Б. К.

34487. Танниды кофе. Ийенгар, Натараджан, Бхатия (Tannins in coffee — a preliminary study. Iyengar J. B., Natarajan C. P., Bhatia D. S.), Bull. Central Food Technol. Res. Inst. Mysore, 1955, **4**, № 10, 259—260 (англ.)

На 16 образцах кофе (слегка, средне и хорошо обжаренных бобов) проведен сравнительный анализ таннидов по методу АОАС с применением для их осаждения желатина и CH_3COOPb. Найдено, что кол-во таннидов в случае применения CH_3COOPb в 2—3 раза выше, чем при желатиновом методе, так как желатин не осаждает хлорогеновой к-ты и других в-в, близких по строению к таннидам. От длительности обжарки бобов кол-во таннидов уменьшается. В. Г.

34488. Высококачественные консервы, изготовляемые с помощью методов консервирования, обеспечивающих сохранение витаминов. Вейтемейер (Qualitätskonserven durch vitaminschonende Konservierungsmethoden. Weitemeyer Erich), Lebensmittelindustrie, 1955, **2**, № 2, 39 (нем.)

Краткий обзор с указанием возможных путей к сохранению витаминов (в частности витамина С) при консервировании плодов и овощей, включая применение вакуум-укупорочных машин, паро-вакуумного способа укупорки, обеспечивающих разрежение до 400—470 *мм* рт. ст. В. Г.

34489. О контроле герметичности консервных банок. Жадан В., Мясная индустрия СССР, 1955, № 4, 48—52

Испытание предложенных автором патронов автоматич. машины для контроля герметичности наполненных консервных банок (жестяных и стеклянных) дало положительные результаты. Приводится схематич. чертеж и описание патронов. В. Г.

34490. Улучшение вкуса овощных консервов. Зергер (Die geschmackliche Ausgestaltung von Gemüsekonserven. Serger Herm.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1955, **51**, № 2, 50—51 (нем.)

Указаны вкусовые в-ва, разрешенные к добавлению в овощные и грибные консервы: соль, сахар, лимонная и молочная к-та и обычно употребляемые в домашнем х-ве пряности. Для изготовления заливки необходимо употреблять воду с нормированной жесткостью и содержанием железа. Вкусовые в-ва должны способствовать выявлению специфич. вкуса овощей, не ма-

скируя его. Отмечается улучшение вкуса многих видов овощных консервов при добавлении пряностей Магги (0,5—1,0% в заливке). Г. Н.

34491. **Устойчивость томатных соков и концентратов при повышенной температуре. Наттинг, Гаррис, Фьюстел, Олкотт** (Stability of tomato juice and concentrates held at elevated temperatures. Nutting Marvel-Dare, Harris Jean G., Feustel I. C., Olcott H. S.), Food Technol., 1955, **9**, № 9, 466—470 (англ.)

Показано, что при хранении при 25 и 38° томатный сок, содержащий 5,6—8,8% сухих в-в, лучше сохраняет свое качество и витамин С, чем томат-паста, содержащая 21—38,4% сухих в-в. Т. С.

34492. **Интенсивность неэнзиматического потемнения картофеля при сушке. Хендел, Силвейра, Харрингтон** (Rates of nonenzymatic browning of white potato during dehydration. Hendel Carl E., Silveira Vernon G., Harrington W. O.), Food Technol., 1955, **9**, № 9, 433—438 (англ.)

Изучено влияние т-ры и продолжительности нагревания на изменение окраски ломтиков картофеля с различной влажностью. Интенсивность потемнения измеряли по цветности подкисленной уксусной к-той водн. вытяжки. Показано, что наиболее интенсивно потемнение протекает при влажности картофеля 15—20%. При постоянной влажности картофеля повышение т-ры нагревания на 10° в интервале 40—100° увеличивает скорость потемнения в 3—6,5 раз. Нагревание в отсутствие кислорода воздуха уменьшает интенсивность потемнения. Рекомендуется использовать полученные данные для оценки работы сушилок разной конструкции. Т. С.

34493. **Быстрый и дешевый способ производства томатного сока. Филипп** (Tomaten-Cocktail — schnell und billig. Philipp Jürgen), Flüssiges Obst, 1955, **22**, № 9, 16—17 (нем.)

Тщательно отсортированные по окраске томаты моют в вентиляторной мойке и протирают через сито с отверстиями 0,8 *мм*. В полученный сок с мякотью добавляют 0,5% соли, перец и другие специи и 0,1% пектина для предотвращения последующего оседания плотных частиц мякоти. Нагревают сок в открытом котле или под вакуумом в течение 3—4 мин. при 45°, пастеризуют и при 75° разливают в стерильные консервные банки. Выход сока достигает 82%. Качество сока не уступает соку, полученному другими способами. Н. Т.

34494. **Изучение уточненного метода Нёйбауэра—Лёвенталя для определения вяжущих веществ в овощах и фруктах и влияние витамина С на результаты анализа. Беленькая** (Studie zpřesnění metody Neubauera—Löwenthala pro stanovení tříslovin se zřetelem k rušícímu vlivu vitaminu C vovoci a zelenině. Bělenkaja T.), Průmysl potravin, 1954, 5, № 3, 131—133 (чеш.)

Изучено влияние витамина С (I) на результаты анализа плодов и овощей, содержащих вяжущие в-ва (ВВ) по методу Нёйбауера — Лёвенталя (см. также A. Beythien, Handbuch der Nahrungsmitteluntersuchung, Leipzig, 1914 г.; Церевитинов Ф. В., Химия и товароведение свежих плодов и овощей, М., 1949). Установлено, что I окисляется $KMnO_4$ в присутствии индигокармина; титрование смесей I и таннина $KMnO_4$ дает теоретич. результаты; I адсорбируется на активированном угле вместе с ВВ. Для получения точных данных о содержании ВВ в плодах и овощах необходимо ввести в результаты анализа поправку на I, который определяют индофеноловым методом. Для введения поправки следует учитывать, что 1 *мг* I соответствует 0,6343 *мг* ВВ. С учетом поправки содержание ВВ в райских яблоках 44,05 *мг*%, в черной смородине 166 *мг*%. Л. Я.

34495. **Содержание сухих веществ и аскорбиновой кислоты в некоторых сортах томатов. Патрон** (Teneur en extrait sec et en acide ascorbique de quelques variétés de tomates mises en culture par le service de l'horticulture en 1953. Patron A.), Fruits et prim. Afrique Nord, 1955, **25**, № 264, 20 (франц.)

Данные о содержании сухих в-в и аскорбиновой к-ты в 12 сортах томатов, выращенных в 1953 году на с.-х. станциях в Марокко. Найдено сухих в-в в соке томатов 5,21—6,06%; аскорбиновой к-ты 16,7—29,7 *мг*%. В. Г.

34496. **Алгебраическое и графическое решение вопросов смешивания фруктовых соков, включая регулировку общего содержания сухих веществ и соотношения сухих веществ к содержанию лимонной кислоты. Крол** (Algebraic and graphic solutions of mixing problems involving adjustement of total solids and ratio of solids to citric acid in fruit juices. Kroehle William), Food Technol., 1955, **9**, № 4, 155—164 (англ.)

Вычисления кол-в фруктовых соков при их смешивании для получения купажированного сока определенной плотности очень упрощаются благодаря введению понятия «негативного сахара» и приводимых в статье таблиц значений величин, необходимых для расчетов по соответствующим формулам, а также простых номограмм. Пользуясь приведенными материалами, можно легко вычислить соотношения для получения купажированного сока желаемой плотности по Бриксу (% растворимых сухих в-в по весу), или желаемого соотношения плотности к процентному содержанию к-т, или желаемой плотности и указанного соотношения одновременно. В статье приведены также ф-лы для вычисления колич. соотношений соответствующих компонентов при купажировании соков. Исследования проводились с цитрусовыми соками. В. Г.

34497. **Производственно-технические итоги промышленности плодово-ягодных соков в сезон 1954 года. Кох** (Was lehrt uns die Keltereisaison 1954 in betriebstechnischer Hinsicht. Koch J.), Flüssiges Obst, 1955, **22**, № 1, 9—16 (нем.)

Описана технология произ-ва пастеризованного сока из черной смородины, приведены данные хим. анализа полуфабрикатов; дана оценка ферментативных препаратов, применяемых для осветления соков. Подробно рассмотрен вопрос о кислотности яблочных соков. Отмечается улучшение качества плодово-ягодных соков в связи с применением ряда технич. усовершенствований. А. Е.

34498. **Инверсия сахарозы в фруктовых консервах с сиропом. Ланьо** (L'inversion du saccharose dans les conserves de fruits au sirop. Lagneau Charles), Rev. conserve France et Union franç., 1955, **10**, № 3, 117—118 (франц.)

Проведены наблюдения за изменением содержания сахарозы и редуцирующих сахаров в вишневых компотах в процессе хранения; при pH 3,5 сиропа содержание сахарозы в нем с 19,8—21,1% (на 10-й день хранения) падает в некоторых случаях до 1—1,5% (через 8 месяцев хранения). Содержание редуцирующих сахаров соответственно возрастает с 9,8—8,3% до 20,1—27,1% в расчете на глюкозу. В. Г.

34499. **Концентрирование водных растворов способом замораживания. Доброн** (Concentration des solutions aqueuses par congélation. Daubron R.), Rev. gén. froid, 1955, **32**, № 5, 593—601 (франц.)

Излагаются основные принципы способа сгущения водн. р-ров методом замораживания. Описывается схема комплексной установки системы Доброна с

использованием крио-экстрактора Далоз, основанного на извлечении конц. жидкости из снежно-жидкой смеси методом прессования, при котором снег превращается в лед, который затем тает под влиянием возрастающего давления, вновь затвердевая при выходе из аппарата в результате снижения давления, образуя при этом автоматически предохранительный клапан на выходном отверстии крио-экстрактора. Способ сгущения замораживанием особенно рекомендуется для жидкостей, в которых желательно сохранить легко летучие ароматич. в-ва, как вина и фруктовые соки. Г. О.

34500. **Новый тип непрерывно действующей вращающейся сушилки для подсушивания нарезанных ломтиками яблок. Роккуэлл, Лоу, Смит, Пауэрс** (New through-flow rotary drier for the partial drying of apple slices. Rockwell William C., Lowe Edison, Smith George S., Powers Myron J.), Food Technol., 1954, **8**, № 11, 500—502 (англ.)

Описан непрерывно действующий вращающийся барабан сушилки для предварительного частичного подсушивания нарезанных ломтиками и обработанных SO_2 яблок, подлежащих последующему замораживанию с сахаром. Подсушивание ведут до уменьшения первоначального веса яблок на 50%. Сушилка состоит из горизонтального вращающегося сетчатого барабана, разделенного на четыре секции, в каждую из которых отдельным вентилятором подается воздух, нагретый до 93°. Приложен схематич. чертеж и фото установки. Т. С.

34501. **О содержании витамина С в плодах папайи** *Carica papaya* L. **Лау, Дрейер** (A study of the vitamin C content of pawpaws. Louw D. F., Dreyer J. J.), Food Inds. S. Africa, 1955, **8**, № 3, 35 (англ.)

В мякоти зрелых плодов папайи найдено 40—90 *мг%* витамина С, в кожице 60—150 *мг%*. Рекомендуется употреблять зрелые плоды в сыром виде, так как тепловая обработка их значительно снижает кол-во витамина С. В. Г.

34502. **Сортировка яблок. Вольф** (Äpfel und Äpfel sind zweierlei. Wolf O.), Flüssiges Obst, 1955, **22**, № 9, 14—15 (нем.)

Предлагается яблоки, предназначенные для переработки на соки, сортировать по уд. весу, разделяя их на 4 сорта. Яблоки 4-го сорта рекомендуется допускать только для приготовления желе. Н. Т.

34503. **Кишечная микрофлора, найденная в землянике. Мандт, Шуи, Мак-Гарти** (The coliform bacteria of strawberries. Mundt J. Orvin, Shuey G. A, McGarty Ivan C.), J. Milk and Food Technol., 1954, **17**, № 12, 362—365 (англ.)

Показано, что в подлежащей замораживанию землянике, преимущественно в загрязненных и попорченных ягодах, обнаружены микробы кишечной группы, из которых преобладают *Paracolobactrum intermedium*. Одновременно обнаружены *Aerobacter aerogenes* и родственные им микробы. Мойка ягод хлорированной водой и моющими средствами не уничтожает микрофлоры. Т. С.

34504. **Новые перспективы сохранения l-аскорбиновой кислоты в растительных соках, консервируемых при охлаждении. Монцини** (Nouveaux aspects de la conservation de l'acide l-ascorbique dans les sucs végétaux conservés par le froid. Monzini André a), Rev. gén. froid., 1954, **31**, № 5, 485—488 (франц.)

Описана возможность применения метилового эфира 2-кето-1-гулоновой к-ты (I) как провитамина С при консервировании растительных соков на холоду. I, обладая такими же физиологич. свойствами, как *l*-аскорбиновая к-та (II), имеет перед ней ряд преимуществ: 1) абсолютную стабильность при pH, характерных для растительных соков; 2) свойство защищать от изменения вкус и аромат растительных соков во время консервирования. Не являясь антиокислителем, I во время пастеризации частично превращается в II, предоставляя таким образом ей возможность выявить свои свойства. Для некоторых типов плодов (персики, абрикосы, яблоки и др.) I не может полностью заменить II, а служит дополнением к добавляемой II. Л. М.

34505. **Хранение косточковых плодов при низкой температуре. Боттини** (L'impiego del freddo artificiale nella conservazione della frutta a nocciolo. Bottini Ettore), Ann. sperim. agrar., 1955, **9**, № 2, CXXIII—CXXXIV (итал.; рез. англ.)

Показано, что во время транспортирования и кратковременного хранения косточковые плоды хорошо сохраняются при 1—4°. Для длительного хранения в свежем состоянии косточковые плоды не пригодны. Замораживать косточковые плоды следует при низкой т-ре и быстрым способом. Т. С.

34506. **Упаковка замороженных цитрусовых концентратов. Ристер, Эрс** (Packaging of frozen citrus concentrates. Riester D. W., Ayres T. B.), Food Technol., 1955, **9**, № 9, 456—458 (англ.)

Краткое изложение опытов по изысканию наиболее подходящей тары для расфасовки цитрусовых концентратов. Опробованы различные виды жести и лаков и изучено влияние тары на концентраты, хранившиеся при различной т-ре и влажности. Т. С.

34507. **Влияние низкометоксилированного пектина и солей кальция на вес ягод в консервированных компотах из малины и на содержание в них кальция. Сидуэлл, Кейн** (The effects of low methoxyl pectin and calcium salts on the drained weight and calcium content of processed raspberries. Sidwell Arthur P., Cain Robert F.), Food Technol., 1955, **9**, № 9, 438—441 (англ.)

Опыты проводили с пастеризованными компотами из малины и с малиной, замороженной в сиропе. Показано, что во всех случаях добавление к сиропу 0,25—0,3% низкометоксилированного пектина увеличивает вес ягод после стекания сиропа и улучшает их внешний вид. В некоторых случаях добавление пектина вызывает желирование сиропа. Добавление солянокислого, молочнокислого или лимоннокислого кальция повышает содержание кальция в малине и сообщает консервированным ягодам горьковатый привкус, но не влияет на вкус замороженных ягод. На вес ягод соли кальция оказывают различное действие. Отмечается естественное высокое содержание кальция в малине. Т. С.

34508. **Подготовка земляники, персиков и ананасов для крюшона. Олер** (Die Herstellung von Bowlen-Ansätzen aus Erdbeeren, Pfirsichen und Ananas. Ohler Hermann), Alkohol-Ind., 1955, **68**, № 10, 233—234 (нем.)

Приводятся детали рецептуры и приготовления. И. Б.

34509. **О стандарте «Говядина в полутушах и четвертинах». Анфимов А., Войнова П., Грачева Р.,** Мясная индустрия СССР, 1955, № 1, 25—26

Приведены дополнения и изменения, внесенные Всес. н.-и. ин-том мясной пром-сти в ГОСТ 779—49 при разработке проекта нового стандарта, «Говядина в полутушах и четвертинах». Г. Л.

34510. **Применение холода в производстве и хранении мяса. Гийо** (The use of cold in the preparation and storage of meats. Guillot G.), Refrig. J., 1955, **8**, № 9, 21—23 (англ.)

Обзор принятой во Франции технологии обработки мяса холодом. Указаны режимы охлаждения, замораживания, хранения, величины усушки, нормативы использования грузового объема камер. Г. Л.

34511. **Ликвидация усушки и брака.** **Бенджамин** (Outlaws shrinkage and spoilage. Benjamin G.), Food Canada, 1953, **13**, № 7, 12, 14, 20 (англ.)
Обсуждается значение контроля за т-рой и относительной влажностью воздуха в камерах хранения для качества мясопродуктов. Дается краткая характеристика микроорганизмов, вызывающих изменение качества мяса при хранении. Кратко описываются приборы, автоматически регулирующие т-ру и относительную влажность воздуха в камерах копчения мясопродуктов и в холодильных камерах. А. П.

34512. **Производство пенообразователя «ПО-6».** **Либерман С.,** Мясная индустрия СССР, 1955, № 4, 57
Описан технологич. процесс изготовления из крови крупного рогатого скота и приведены физ. константы пенообразователя «ПО-6», применяемого в качестве противопожарного средства, а также при выработке пенобетона. В. Г.

34513. **К методике определения микробных токсинов в мясе цветной реакцией.** **Ромалис Г.,** Мясная индустрия СССР, 1953, № 3, 90
Проверена методика определения микробных токсинов в мясе цветной р-цией (Мясная индустрия СССР, 1951, № 1). Установлено, что она применима для остывшего мяса и непригодна для горяче-парного мяса, так как интенсивные ферментативные процессы, происходящие в нем, вызывают обесцвечивание $KMnO_4$. А. П.

34514. **Об улучшении качества ветчин.** **Мацеевский** (Zagadnienie polepszenia jakości wędlin. Maciejewski Z.), Przem. rolny i spożywczy, 1954, **8**, № 4, 141—142 (польск.)
Для улучшения качества ветчинной продукции в Польше планируется пересмотр рецептур, усиливается контроль за соблюдением норм влажности, содержания соли и сала. Л. П.

34515. **Связь между копчением и прогорканием.** **Коттер** (Zusammenhänge zwischen Räucherung und Ranzigwerden. Kotter L.), Fleischverarbeit. Betrieb, 1954, № 1, 3—5 (нем.)
Доказывается, что появление горечи в консервированных мясопродуктах зависит от разложения жиров под действием O_2 воздуха, а потому не является специфичным для копченостей. Рассмотрены предложения по применению различных в-в, заменяющих копчение и предотвращающих окисление жиров. А. Е.

34516. **Об улучшении естественной окраски мяса и мясопродуктов при добавлении нитритов, селитры и аскорбиновой кислоты.** **Масс** (Über die Verbesserung der natürlichen Farbe von Fleisch und Fleischerzeugnissen durch Zusatz von Nitrit, Salpeter und Ascorbinsäure. Maaß Heinrich), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1955, **51**, № 6, 149—151 (нем.)
Разобрана р-ция взаимодействия в процессе посола мяса селитры с находящейся в мясе аскорбиновой к-той, приводящая к улучшению окраски мяса, вследствие образования нитрозомиоглобина. Дается обзор литературных источников, авторы которых на основании практич. опыта рекомендуют применение аскорбиновой к-ты и аскорбината натрия для улучшения окраски, аромата и вкуса мяса при посоле, копчении колбас и вакуум-упаковке мясных изделий. В. Г.

34517. **Исследование посола мяса в условиях высокочастотной вибрации.** **Зиновьев А., Большаков А., Агульник М., Тиняков Г.,** Мясная индустрия СССР, 1955, № 4, 44—47
При исследовании посола мяса в условиях вибрации изучалось влияние типа вибраторов (И-7, И-21 А, И-50), вида животной ткани (мышечная и жировая), т-ры процесса (4, 25, 50°), особенностей строения и состава отрубов мяса (свиных окороков и кореек), способов посола мяса (в неподвижном и циркуляционном рассолах, в условиях вибрации). Найдено, что посол мышечной и жировой тканей, а также мясных отрубов с применением вибратора И-50 приводит к более интенсивному (по сравнению с посолом в неподвижном рассоле) проникновению в ткани NaCl — в среднем на 20—30%, к обезвоживанию продукта, размягчению тканей и увеличению потерь азотистых в-в, переходящих в рассол; повышения проницаемости тканей для микрофлоры не наблюдается. При повышении т-ры рассола наблюдалось значительное ускорение проникновения в мясопродукты посолочных в-в. В. Г.

34518. **Об антагонистическом действии кокковых микробов на прочную микрофлору и роли некоторых «ароматообразующих» в процессе посола.** **Агульник М. А., Малахов Ю. А.,** Ветеринария, 1955, № 4, 76—77
Изучая динамику микрофлоры посола свинины и ориентировочные опыты in vitro с чистыми культурами (грамотрицательной палочки и грамположительных кокков 108, 125, 127), авторы пришли к выводу, что кокковые микробы в процессе посола адаптируются к условиям существования в солевых р-рах и соленых продуктах и проявляют антагонистич. свойства в первую очередь по отношению к гнилостным спороносным палочкам и частично к грамотрицательным неспороносным палочкам. Органолептич. оценка показала, что внесенные микробы придавали солонине своеобразный запах и вкус, не вызывая признаков разложения мяса. Г. Н.

34519. **Об определении содержания мяса в суповых концентратах.** **Даннахер, Штауб** (Über die Bestimmung des Fleischgehaltes in Suppenpräparaten. Dannacher Sabine, Staub M.), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1955, **46**, № 2, 163—167 (нем.; рез. англ., франц.)
Описан метод колич. определения мяса в мясных концентратах, состоящий в выделении нерастворимых белков мяса и определении в них азота, кол-во которого в последних в среднем равно 15,5%. В случае, если рецептура концентрата предусматривает крахмалосодержащие составные части (картофельную муку и др.), крахмал количественно осахаривается, что позволяет отделить его от белков. В. Г.

34520. **Метод меченых атомов и его применение в мясной промышленности.** **Крылова Н., Зуева Л.,** Мясная индустрия СССР, 1954, № 3, 44—47
Для определения скорости проникновения соли в мясо при его посоле использован Na^{24} в виде $Na^{24}Cl$, а для установления причин образования ржавчины на бараньих кишках Fe^{59} в форме $Fe^{59}O_3$ и Ca^{45} в виде $Ca^{45}CO_3$. Подробно описан метод работы. Даны диаграммы распределения соли в мясе по слоям в продольном и поперечном направлениях к мясным волокнам. Отмечено, что соль проникает в мышечную ткань быстрее, чем в жировую. Исследование ржавчины на кишках показало, что при их хранении в засоленном виде происходит поглощение Fe и Ca из посолочной смеси, что приводит к появлению ржавчины. Подтвердилось, что ржавчина образуется и при посоле кишок солью, содержащей F_2O_3. Наличие Ca в соли необязательно. А. Е.

34521. **Определение количества мяса в консервах «свиные сосиски с бобами в томатном соусе».** **Трейвс** (Beans, pork sausage and tomato sauce — determina-

tion of meat content. Thraves R.), Food Manufacture, 1955, **30**, № 7, 271—273 (англ.)

Приводится подробный расчет, основанный на хим. составе (белки, жиры, углеводы, зола), отдельных частей консервов (сосиски, гарнир, соус) и на их рецептуре. А. Е.

34522. Технология консервирования ветчины. Бармаш А. И., Дыклоп В. К., Тр. Всес. н.-и. ин-та мясной пром-сти, 1954, № 6, 24—48

Предлагается технологич. процесс консервирования ветчины в крупной и мелкой таре, основанный на посоле окороков через кровеносную систему и двукратной стерилизации консервов при 100°. А. Е.

34523. К оценке качества концентрированных мясных супов. Винклер (Zur Beurteilung von Fleischsuppen in trockener Form. Winkler Otto), Dtsch. Lebensmitt.- Rundschau, 1955, **51**, № 6, 151—153 (нем.)

Для изготовления конц. мясных супов, выпускаемых в сухом или пастообразном виде, рекомендуется перерабатывать такое кол-во мяса, чтобы содержание креатинина в 1 *л* изготовленного из концентрата супа было ≤72 *мг*. В. Г.

34524. Свободная вода мяса и ее определение. Яницкий, Вальчак (Wodnistość mięsa i metody jej oznaczania. Janicki M. A., Walczak Z.), Prezm. rolny i spożywczy, 1954, **8**, № 6, 197—201 (польск.; рез. русс., англ.)

Рассмотрено технологич. и экономич. значение свободной воды мяса и дана ее физ.-хим. характеристика. Проверены существующие методы определения свободной воды в мясе. Для быстрых определений наиболее приемлемым оказался метод Грау и Хамма (Die Fleischwirtschaft, 1952, **12**); для точных определений — метод влагопоглощения, модифицированный авторами. Приводится описание предлагаемого метода. Л. П.

34525. Физико-химические исследования мяса и мясного сока в связи с числом Федера. Херман (Physikochemische Messungen an Fleisch und Fleischsaft und ihre Beziehungen zur Feder-Zahl. Herrmann J.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und-Forsch., 1955, **100**, № 5, 366—379 (нем.)

Определение излишнего кол-ва воды в мясных продуктах по Федеру дает приближенные результаты, в связи с чем было проведено 63 определения воды в мясе и мясном соке по понижению точки замерзания, а также рефрактометрически. Найдено, что оба эти метода практически не пригодны для анализа, так как наступающие после убоя изменения мяса препятствуют получению правильных результатов. В. Г.

34526. Быстрый метод определения жира в мясопродуктах. Салуин, Блок, Митчелл (Rapid determination of fat in meat products. Salwin Harold, Bloch I. K., Mitchell J. H., Jr), J. Agric. and Food Chem., 1955, **3**, № 7, 588—593 (англ.)

Описанный метод является видоизменением колич. определения жира по способу Бебкока. Навеску исследуемого в-ва (9 *г*) обрабатывают в колбочке Бебкока, а 30 *мл* смеси лед. уксусной и 60%-ной соляной к-т (1 : 1) выдерживают в течение 12 мин. в кипящей водяной бане, центрифугируют, добавляют каплю глимоля и отсчитывают высоту колонки жира в градуированной шейке колбочки. На 144 образцах мяса и мясных продуктов показано, что метод дает вполне удовлетворительные результаты, совпадающие с результатами определения жира по методу АОАС. В. Г.

34527. О температурном поле образцов пищевых продуктов в форме плоской пластины при замораживании. Чижов Г. Б., Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн. пром-сти, 1955, **9**, 119—124

Уточняется способ расчета т-ры любой точки пластины, замороженной с двух сторон (Христодуло Д. А., Рютов Д. «Быстрое замораживание мяса», 1936). Приведены графики расчетных и опытных данных о распределении т-ры в различные моменты времени по толщине замораживаемой пластины. Установлено, что в замораживаемой плоской пластине пищевых продуктов или сходных с ними материалов т-ры по толщине распределяются не синусоидально, как предполагалось ранее. При достижении т-ры —5° на осевой плоскости пластины распределение т-ры по толщине приближенно может считаться прямолинейным. Рекомендуется среднюю конечную т-ру замораживания пищевых продуктов вычислять как среднюю арифметическую между т-рами осевой плоскости и поверхности пластины. Этот результат с незначительной погрешностью может быть распространен на тела, сходные по форме с плоской пластиной. Предлагаемый способ дает возможность вычислить, до какой конечной т-ры в центре следует замораживать пищевые продукты при предполагаемом температурном режиме последующего хранения. А. П.

34528. Исследование проб филейной части свинины при варке. Оверман-Макки, Оливер (Sampling pork loin for cooking tests. Overman Mackey Andrea, Oliver A. W.), Food Res. (Chicago), 1954, **19**, № 3, 298—301 (англ.)

Исследовалась однородность кусков свинины в свежем и замороженном виде в зависимости от их местоположения в филейной части. Определялись: время варки, потери при варке, консистенция мяса, кол-во отпрессованной воды во всех образцах, а также весовые потери в процессе хранения замороженных образцов. Выведены поправочные коэфф., характеризующие качество проб. Установлено, что расхождения обусловлены различием отдельных животных и расположением куска в отрубе. А. П.

34529. Бактериологический контроль салата из кур. Уэйзер, Уинтер, Льюис (The control of bacteria in chicken salad. I, *Micrococcus pyogenes* var. *aureus*. Weiser H. H., Winter A. R., Lewis Martha N.), Food Res. (Chicago), 1954, **19**, № 5, 465—471 (англ.)

Приводятся данные по исследованию развития микрококка (М) *Micrococcus pyogenes* var. *aureus* в готовом салате и в продуктах, входящих в его состав, хранившихся различное время при ~20° (21—27°) и в холодильнике (6—9°). Быстрое развитие М наблюдалось в вареном, отделенном от костей мясе, хранившемся при 21—27°. В готовом салате и в комбинациях отдельных продуктов с уксусной к-той отмечена задержка роста М. Спец. опытами установлено, что уксусная к-та и приправы, приготовленные с уксусной к-той, задерживают рост М. Для предохранения вареного мяса и готового салата от порчи рекомендуется хранить их при т-ре не выше 7° в мелкой таре. Т. Н.

34530. Установление присутствия свиной шкуры в вареной и сырокопченой колбасе гистологическим исследованием. Шёнберг (Zum Schwartennachweis in Brühwurst und Rohwurst durch die histologische Wurstuntersuchung. Schönberg F.), Arch. Lebensmittelhyg., 1955, **6**, № 5/6, 64 (нем.)

34531. Прорастание спор в процессе посола мяса. Мандт, Мейхью, Стюарт (Germination of spores in meats during cure. Mundt J. Orvin, Mayhew C. J., Stewart Gwendolyn), Food. Technol., 1954, **8**, № 10, 435—436 (англ.)

Исследовалось развитие спор *Clostridium sporogenes* с, выделенных из загнившего мяса, при условиях, препятствующих их росту. Средой для посева служил бульон из селезенки с добавлением глюкозы и NaCl. Максим. прорастание наблюдалось при 37° через 6 час.

на бульоне из селезенки без глюкозы и на бульоне с содержанием глюкозы до 60% при pH 7,0—7,2. Через 24 часа был получен высокий процент прорастания на бульоне из селезенки с содержанием 8% NaCl при pH 5,3, а также в кислой среде, содержащей 60% глюкозы или 8% NaCl. При 4,4° развитие спор задерживалось, но не прекращалось. А. П.

34532. **К вопросу об изменении мышечных белков рыбы при тепловой обработке. Ковальчук Г. К.,** Тр. Моск. техн. ин-та рыб. пром-сти и х-ва, 1954, № 6, 139—151

Исследовалась треска сухой морозки из Баренцова моря. Изучались изменения при повышении т-ры белковых фракций, выделенных из мышц и самих мышц. Для сравнения изменения белков в препаратах из мышц и мышцах рыбы был использован биохим. метод переваривания пепсином. Найдено, что коагуляция мышечных белков рыбы начинается ~30°, заканчивается при 60°, коагулировавшие в этом температурном интервале белки стойки к дальнейшему повышению т-ры до 125°, при 130° проявляются признаки их распада. Перевариваемость белковых фракций мышц и самих мышц пепсином в результате тепловой обработки снижается, иначе говоря, она находится в прямой зависимости от растворимости белков. В. Г.

34533. **Центрифугирование при переработке рыбных отходов. Мания** (Zentrifugierung von Fischpreß-wasser. Mania R.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57,** № 7, 526—528 (нем.)

Кратко описана схема современной переработки малоценных видов рыб и отходов на рыбий жир и кормовую муку. Разваренная рыбная масса отжимается на прессе и из жидкой фазы на осадочной центрифуге выделяется взвесь. Осветленная жидкая фаза после выделения из нее на сепараторе рыбьего жира упаривается. Получаемая с пресса твердая фаза, выделенная центрифугой взвесь и упаренная жидкая фаза совместно высушиваются и размалываются, давая кормовую муку. Осадочная центрифуга заменила ранее применявшиеся для той же цели качающиеся сита, и дает высокий эффект разделения, облегчая тем самым работу жирового сепаратора и выпарной установки, а также повышает качество кормовой муки за счет снижения в ней процента жира. Приведены краткие описания и эскизы: 1) горизонтальной, непрерывно действующей осадочной центрифуги, сконструированной по принципу спирального сепаратора Акинса и 2) горизонтальной полуавтоматической осадочной центрифуги, из которой жидкая фаза и осадок удаляются периодически без ее остановки. Первая центрифуга дает жидкую фазу с несколько большим содержанием остаточной взвеси, влажность твердой фазы достигает 60% при содержании жира в ней до 5%, на второй твердая фаза получается с влажностью 50—60% и с содержанием жира 3,5%. Н. Г.

34534. **О причинах порчи исландской сельди тралового лова. Свенсен** (Kvalitetskontroll av råstoff i hermetikkindustriensleipedannelse i islandssildtral-fånget råstoff. Svendsen Konrad), Tidsskr. hermetikind., 1954, **40,** № 8, 375—377 (норв.)

Порча исландской сельди вызывается повышенным содержанием сахара в рассоле по причине первоначального высокого его содержания или же вследствие быстрого проникновения соли в сельдь, что вызывает падение конц-ии соли и относительное повышение конц-ии сахара. По лабор. данным прибавление к рассолу молотого горчичного семени препятствует росту бактерий и предупреждает порчу сельди. К. Г.

34535. **Консервы из нерыбных объектов. Эртель Л. Я.,** Изв. Тихоокеанск. н.-и. ин-та рыб. хоз-ва и океаногр., 1955, **43,** 181—184

Описаны опыты изготовления консервов из двустворчатых моллюсков (гребешка и мидии) и голотурий (трепанга и кукумарии япономорской). Рекомендуются для произ-ва консервы «гребешок с рисом», «фарш из мидии с рисом», «фарш из мидии с пряностями», «фарш с пряностями из гребешка». Получить консервы удовлетворительного качества из голотурий не удалось. В. Г.

34536. **Аминокислотный состав рыбных консервов. Гживо В. С., Шорникова Н. М.,** Рыб. х-во, 1954, № 3, 57—59

Установлено содержание аргинина, гистидина, лизина, цистина, метионина, тирозина и триптофана в консервах из севрюги, салаки (шпроты), судака, камбалы и тресковой печени. При переработке рыбы в консервы аминокислоты хорошо сохраняются за исключением аргинина, потери которого при стерилизации составляют 10—18%. При замораживании рыбы аминокислотный состав практически остается без изменений. Н. М.

34537. **Метод скоростного определения жиров в рыбопродуктах при помощи бутирометра. Хеннингс** (Die butyrometrische Methode als Weg zur Schnellfettbestimmung in der Fischwirtschaft. Hennings Chr.), Fischwirtschaft, 1955, **7,** № 4, 109—111 (нем.)

Из предварительно измельченного мяса рыбы, обработанного 10%-ным р-ром уксуса, приготовляется эмульсия, отвечающая по своей консистенции обыкновенному молоку. Содержание жиров в ней определяется обычным бутирометром. Процедура определения требует не более часа времени. Точность метода достаточная для произ-ва (относит. ошибка ±0,5%). С. Д.

34538. **Некоторые исследования метода определения азота летучих оснований в мясе рыбы. Такасэ** (魚肉の揮發性鹽基測定用試料液の保存中に於ける變性現象について. 高瀬明), 日本水產學會誌, Ниппон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fisheries, 1953, **19,** № 2, 71—74 (япон.; рез. англ.)

Изучался принятый в практике метод определения N летучих оснований в мясе рыбы. Образцы р-ров для определения N оснований обрабатывались трихлоруксусной к-той с целью осаждения белков. Установлено, что при хранении этих р-ров при т-ре 29° наблюдается значительное повышение N летучих оснований, что может быть объяснено присутствием осаждающего в-ва. В отфильтрованных р-рах, а также в р-рах, хранившихся при т-ре 4°, кол-во N летучих оснований не возрастает. А. П.

34539. **Определение порчи некоторых видов рыб. Вежховский, Яросинская** (Wykrywanie i oznaczanie psucia się niektórych gatunków ryb: szczpak (Essex lucius) i leszcz (Abramis brama). Wierzchowski Józef, Jarosińska Halina), Acta polon. pharmac., 1954, **11,** № 2, 131—136 (польск.; рез. русс., англ.)

Применена проба Валькевича для установления начальных стадий порчи рыбы. К 3 *мл* водн. р-ра $HgCl_2$ (1 : 1000) или к 3 *мл* этого же раствора, но содержащего 0,05% CH_3COONa, добавляют 3 капли водн. вытяжки из рыбы, полученной 30-минутной экстракцией с периодич. взбалтыванием 5 *г* измельченной рыбы в 50 *мл* воды. Степень помутнения (+, ++, +++) соответствует степени свежести мяса. Опыты проводились с пресноводными щукой и лещем в процессе их хранения при 16—18° в течение 3 дней. Параллельно с пробой Валькевича фиксировалась органолептич. оценка и проводилось определение NH_3. Установлено, что проба может быть применена для санитарного контроля качества пресноводных рыб, слабо выраженная (+) — соответствует содержанию 20 *мг*% NH_3; отчетливо выраженная положительная р-ция (++)

отвечает содержанию 30 *мг*% NH_3 — верхнему пределу пригодности рыбы в пищу. П. П.

34540. Ботулизм — рыбное отравление. Хармсен (Botulismus—Fischvergiftungen. Harmsen Hans), Dtsch. Lebensmitt.— Rundschau, 1954, **50**, № 2, 52—54 (нем.)

Приводятся данные, собранные за 1947—1952 годы по пищевым отравлениям, вызванным Bac. botulinus., и указаны условия спорообразования и накопления токсина. Т. Н.

34541. Об определении поверхности рыбы. Гуревич М. И., Зайцев В. П., Рыб. х-во, 1955, № 6, 52—56

Предложены две ф-лы для вычисления площади (S) поверхности рыбы; 1-я ф-ла основана на допущении, что объем рыбы данного вида пропорционален произведению S на толщину (h) рыбы. Так как уд. вес рыбы равен 1, то объем ее равен весу (P). Следовательно: $P/Sh = K_1$. 2-я ф-ла построена на предположении, что все молодые экземпляры рыб определенного вида геометрически подобны друг другу; отсюда следует, что P пропорционален кубу линейных размеров рыбы, а S квадрату линейных размеров. Следовательно: $\sqrt[3]{P^2}/S = K_2 \cdot K_1$ и K_2 — коэфф. пропорциональности, подлежат опытному определению. В. Г.

34542. Открытие в молоке бикарбоната. Синигалья, Де-Астис (Ricerca dell'aggiunta del bicarbonato di sodio nel latte. Sinigaglia Amina, De Astis Aldo), Boll. Lab. chim. provinc., 1955, **6**, № 1, 19—21 (итал.)

Предложен газоволюметрич. метод открытия бикарбоната Na в молоке. Выпаривают досуха 10 *мл* молока, прокаливают остаток при т-ре не выше 500°, разлагают 0,05 *г* золы 1 *мл* 20%-ной винной к-ты и отсчитывают объем выделенного CO_2. К. Г.

34543. Методика испытания пластинчатых молочных пастеризаторов. Крейнер (Untersuchungsmethoden bei Milcherhitzern. Kreiner Hans), Österr. Milchwirtsch., 1954, **9**, № 22, 309—311 (нем.)

34544. Сравнительные определения содержания в молоке бактерий группы кишечной палочки на различных питательных средах. Краус (Vergleichende Untersuchungen über den Gehalt an coliformen Bakterien in Milch mit TTC-Bouillon und der Gentianaviolett-Galle-Pepton-Laktose Lösung nach Keßler und Swenarton. Kraus H.), Lebensmitteltierarzt, 1954, **5**, № 15/16, 177—180 (нем.)

Сравнительные определения содержания бактерий группы кишечной палочки в молоке путем посева на ТТС (трифенилтетразолхлорид) бульоне по Шёнбергу и генцианвиолет-желчепептонолактозном р-ре по Кесслеру — Свенартону установили преимущество первой среды. Ее показания (бесцветная среда окрашивается вследствие образования формазана в интенсивно красный цвет) обладают большей точностью; при ее использовании число неправильных отрицательных результатов равнялось 10%, тогда как при второй оно достигало 22%. В. Б.

34545. Стерилизация молока. Рихтер (Sterilization of milk. Richter J. A.), S. Afric. Med. J., 1954, **28**, № 36, 762—766 (англ.)

Стерилизованное молоко приобретает большую популярность в районах Африки, так как в результате стерилизации оно не теряет своей пищевой и биологич. ценности и становится более стойким при хранении и транспортировке. Н. Б.

34546. Кукурузная патока в производстве мороженого. Друсендал (Cornisyrup in an ice cream plant. Drusendahl L. G.), Ice Cream Rev., 1955, **38**, № 9, 59—60, 70, 72 (англ.)

Приведена характеристика различных типов кукурузных паток в зависимости от редукционной способности и колич. состава сахаров и кратко описаны методы ее произ-ва. Отмечается, что все виды сахаристых в-в из кукурузы имеют важное значение в произ-ве мороженого, сообщая ему высокое качество. Патока в мороженом улучшает структуру, причем сладость в этом случае не имеет особого значения. Для малых и средних предприятий предпочтительно применение патоки в сухом виде. Для крупных з-дов мороженого выгоднее пользоваться жидкой кукурузной патокой, как более дешевым продуктом, позволяющим, кроме того, механизировать все операции хранения, подготовки и обработки ее перед употреблением. Н. Б.

34547. Новые возможности расширения ассортимента мороженого. Глох (Neue Möglichkeiten für die Sortimentserweiterung bei Speiseeis. Hloch), Bäcker und Konditor, 1954, **8**, № 14, 10—14 (нем.)

Сообщается о смесях для мороженого (Бино), содержащих сахар, сухое молоко, загустители, эмульгаторы, ванилин и др. Смеси служат основой для приготовления шоколадного, фруктового и других сортов мороженого, а также прохладительных напитков: крем-соды, вишневого и флипсов (напитков, содержащих алкоголь). Приводятся рецепты. Ф. Г.

34548. Методы исследования мороженого. Коттас (Eisuntersuchungsmethoden. Mitteilung aus der Anstalt für Chemie und Lebensmitteluntersuchung. Budapest. Kottasz J.), Dtsch. Obst- und Gemüse-Zucker- und Süßwarenzeitschrift, 1953, **5**, № 9, 250—251 (нем.)

При определении сухого в-ва фруктового мороженого сушкой при 105° до постоянного веса образуется пленка из желирующих в-в, препятствующая высушиванию продукта. При пользовании рефрактометром определяется кол-во только растворимых в воде в-в. В связи с этим, для определения кол-ва фруктовой массы в мороженом предложено ввести минимум содержания золы или к-т. Дан примерный расчет для лимонного мороженого и метод определения винно-каменной к-ты в последнем. Приведены ф-лы расчета содержания жира в молочном мороженом при рефрактометрич. определении. А. Е.

34549. Хроматографическое определение гидрированного жира дельфина в коровьем масле. Приори (Sulla ricerca cromatografica degli idrogenati di delfinidi nei burri del commercio. Priori Osvaldo), Boll. Lab. chim. provinc, 1955, **6**, № 2, 45—46 (итал.)

Предложен метод открытия примеси гидрированного жира дельфина в коровьем масле по присутствии в нем изовалерьяновой к-ты, определяемой хроматографией на бумаге. Хроматографируют по методу Brown F., Hall L. P. (Nature, 1950, **166**, 66), видоизменив его применением проявителя по Duncan R. E. B., Porteaus J. W. (РЖХим, 1954, 29333). К. Г.

34550. Опыты обработки яиц маслом на заводе. Шимова (Provozní zkušenosti s olejováním vajec. Šimová D.), Průmysl potravin, 1955, **6**, № 4, 171—174 (чеш.; рез. русс., нем., англ.)

В полупроизводственных условиях изучалось влияние различных факторов (качества яиц, масла, добавления к маслу антибиотиков) на сохраняемость яиц, покрытых масляной пленкой. Опыты проводились на машине Хартмана (Дания) производительностью 10 000 яиц в час, с применением бесцветного вазелинового масла без вкуса и запаха, вязкостью 9,31 по Уббелоде при 20°. Опыты показали: 5-секундное пребывание яиц в масле с т-рой 100—115° сохраняет их в свежем состоянии при 10° в течение 3 месяцев, а в холодильниках 8 месяцев. Сохраняются первоначальные качества белка и желтка. Потери от порчи снижаются на 50%. Добавление к маслу антибиотиков (молочной,

борной к-т, бензойнокислого натра) не дало положительных результатов. Дано описание машины. Е. Ш.

34551. Определение жира в сухом яичном порошке при помощи бутирометра.— (Jakost. Stanovení žloutkového oleje ve vaječném prášku butyrometrem.—), Průmysl potravin, 1954, 5, № 3, 128—130 (чеш.)

Смесь 8—9 *мл* воды, 10 *мл* H_2SO_4 (уд. в. 1,82), 1,25 *г* яичного порошка и 1 *мл* амилового спирта вводят в бутирометр Тейхерта, встряхивают, разделяют на центрифуге Гербера (скорость 1200 об/мин) в течение 5 мин. Затем прогревают на водяной бане при 65° и снимают показания. Операцию повторяют до получения сходящихся результатов. Определение занимает 40—50 мин. К 2,5 *г* яичного меланжа добавляют воды до 50 *г*; 11 *мл* взвеси вводят в молочный бутирометр, содержащий 10 *мл* H_2SO_4 и 1 *мл* амилового спирта, встряхивают, далее поступают, как описано выше. Погрешность метода ±0,5%. Для сравнения с данными экстракционного метода полученные данные необходимо умножить на фактор 0,801. Л. Я.

34552. Установление общего положения об ограничениях применения красящих веществ в пищевых продуктах. Трюо (Saggio per stabilire una dottrina generale sulle limitazioni nell uso dei coloranti per prodotti alimentari. Truhaut Renato), Ind. conserve, 1955, **30**, № 1, 55—60 (итал.)

Доклад подкомитету экспертов, созданному по брюссельскому соглашению между Англией, Францией и Бенилюксом, для изучения вопросов контроля пищевых продуктов. В связи с установленным канцерогенным действием некоторых красителей (К) необходимы длительные опыты над животными. Общее запрещение синтетич. К не оправдано, так как канцерогенными могут быть и естественные К. Необходимо узаконить допуск проверенных К. Наличие групп NH_2 или HSO_3 и др. в К не является решающим показателем канцерогенности. Требуются длительные наблюдения на подопытных животных. В настоящее время можно предложить лишь весьма ограниченный список дозволенных К, который впоследствии может пополняться. Доклад дополнен постановлениями конгресса европейских специалистов в Годесберге (ФРГ), которые включают списки вполне проверенных, безвредных синтетич. К и предположительно безвредных, проверка которых еще продолжается, и Международного онкологич. конгресса в Сан Пауло (Бразилия), который хотя и принял за основу решения, принятые в Годесберге, однако, не подтвердил предложенного списка дозволенных К ввиду непредставления токсикологич. данных. А. Я.

34553. О некоторых антиокислителях и их определении. Янекке (Über einige Antioxydantien und deren Nachweis. Janecke H.), Dtsch. Lebensmitt. Rundschau, 1955, **51**, № 5, 121—124 (нем.)

Обзор хим. свойств и качеств. р-ций нордигидрогваяретовой к-ты, бутилоксианизола, эфиров галловой к-ты, токоферолов, применяемых в качестве антиокислителей при хранении жиров и масел, молочных, мясных и рыбных продуктов. Библ. 15 назв. Б. Р.

34554 Д. Исследование теплоиспользования в консервном производстве и пути его рационализации. Рабзи Г. С. Автореф. дисс. канд. техн. н., Одесск. политехн. ин-т, Одесса, 1955

34555 Д. К вопросу хранения картофеля при температурах, близких к 0°С. Львова Н. М. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. ин-т. нар. х-ва, Л., 1954

34556 Д. Химико-технологическое изучение плодов и ягод лесостепи Украины. Трофименко Б. С. Автореф. дисс. канд. с.-х. н., Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, М., 1955

34557 Д. Влияние гидравлических факторов на степень дисперсности жира при гомогенизации молока. Барановский Н. В. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. Технол. ин-т мясн. и молоч. пром-сти, М., 1955

34558 П. Сохранение пищевых продуктов. Дженсен (Preservation of food products. Jensen Lloyd B.). [Swift and Co.]. Канад. пат. 501174, 30.03.54

Для угнетения роста патогенных бактерий, вызывающих порчу пищевых продуктов, применяют антибиотик, извлекаемый из корней дерева *Persea gratissima* неводн. органич. р-рителем. Антибиотик вводят в рассол при посоле мяса, в мясные маринады и скоропортящиеся компоненты пирожных. Г. Н.

34559 П. Способ кондиционирования воздуха в закрытом сосуде для сохранения содержащихся в нем скоропортящихся продуктов питания и установка оборудования. Барбьери (Procédé de conditionnement d'air dans une enceinte fermée contenant des denrees alimentaires perissables à conserver et installation pour sa mise en oeuvre. Barbieri Ernest). Швейц. пат. 288406, 16.05.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 9, 2096—2097 (нем.)]

Создают воздушную циркуляцию в закрытом сосуде, приводя воздух в соприкосновение с активным в-вом, как напр. активированный уголь, благодаря чему удаляют вредные для хранения газы. Предусмотрены способы для поддержания и регулирования влажности и т-ры воздуха и его дезинфекции. Б. З.

34560 П. Способ и аппарат для замораживания пищевых продуктов: мяса, яиц, рыбы, плодов и овощей. Зольман (Verfahren und Vorrichtung zum Gefrieren von Lebensmitteln wie Fleisch, Eiern, Fisch, Obst und Gemüse. Sollmann Ludwig). Пат. ФРГ 919573, 30.10.54 [Kältetechnik, 1955, **7**, № 2, 52 (нем.)]

Продукт, охлажденный под вакуумом, помещается в герметически закрытый резервуар, в который подают под давлением глубокоохлажденный нейтр. газ. Замораживание продуктов производят поочередно в двух аналогичных резервуарах. В качестве нейтр. газа применяют воздух или N_2, Ar, Ne. А. П.

34561 П. Пищевая паста, обогащенная тиамином. Вестфаль, Андерзаг, Видман (Thiamin-enriched alimentary paste. Westphal Kurt, Andersag Hans, Widmann Grete) [Schenley Industries, Inc.]. Пат. США 2694642, 16.11.54

Патентуется пищевой продукт, стойкий при хранении в обычных условиях, который состоит из однородной смеси мучного продукта с небольшим кол-вом нафталин-1 : 5-дисульфоната тиамина. А. Е.

34562 П. Способ приготовления препаратов белковых гидролизатов (Verfahren zur Herstellung von Eiweißhydrolysatpräparaten aus eiweißhaltigen Stoffen) [Maatschappij voor Biotechniek N. V.]. Пат ФРГ 916206, 7.08.54 [Pharmaz. Ind., 1954, **16**, № 11, 473 (нем.)]

Патентуется способ произ-ва дешевых белковых гидролизатов высокой питательной ценности. Саржевые мешки на суперполиамидной подкладке заполняют содержащими белки в-вами (органами животных), прибавляют фермент (предпочтительно папаин) и погружают в медленный ток теплой воды. Образующиеся в процессе гидролиза белковые гидролизаты переходят в водн. р-р и непрерывно удаляются из аппарата, причем в р-р переходят также большие молекулы. Водн. р-ры гидролизатов выпаривают в вакууме с последую-

щим распылением и получают белковые гидролизаты в виде порошка. Ю. В.

34563 П. Метод непрерывного получения концентратов из растворов. Гумбель (Method of continuously obtaining concentrates from solutions. Gumbel E.) [Bronner and Heuss Nachf.] Англ. пат. 697992, 7.10.53

Метод получения концентратов из различных растительных соков, вин, пива, р-ров солей, сывороток, молочных сливок, натуральных и синтетич. млечных соков состоит в вымораживании основного кол-ва одного из компонентов. Согласно схеме, масса, напр., фруктового сока и льда, подается шнеком через трубку, соединенную с цилиндром, снабженным калорифером, который может быть использован как спиральный конденсатор холодильника для вымораживания фруктового сока. Давление, развиваемое шнеком, заставляет воду, при таянии льда двигаться в обратном направлении через ледяную массу и вытеснять из промежутков между кристаллами льда концентрат, который затем вытекает через спец. отверстие трубки. Избыток воды выливается через верхнее отверстие, закрывающееся клапаном. Шнек может быть заменен поршневым плунжером. Трубка может быть расположена горизонтально или вертикально. Б. Т.

34564 П. Пищевой продукт, содержащий эфиры трикарбоновых кислот. Гудинг, Балтейк, Браун (Food products containing esters of tricarboxylic acids. Gooding Chester M., Vahlteich Hans W., Brown Carl F.) [The Best Foods, Inc.]. Пат. США 2701203, 1.02.55

Патентуется пищевой продукт, содержащий жирное масло и не менее 0,002% моноэфира алифатич. трикарбоновой к-ты. К-та содержит сложно-эфирную группу с радикалом, имеющую общую ф-лу R — CO — O — —$(C_nH_{2n}O)_x$ —, где R — алифатич. углеводородный радикал, содержащий 11—17 атомов C, n — целое число, больше 1, но меньше 5 и x — целое число, меньше 5. Трикарбоновая к-та имеет 6 атомов C и не содержит других функцион. групп, кроме карбоксильной. Н. Л.

34565 П. Производство ингредиентов для пищевых продуктов. Продукты разложения клейковины. Джуэлл, Ингрэм, Кинг (Production of ingredients for foodstuffs. Jewell P. S., Ingram G. C., King J. G. T.). Англ. пат. 704549, 24.02.54

Для получения продукта разложения клейковины, пригодного для употребления в пищу, смесь клейковины и воды при 28—36°, предпочтительно, 31—33°, обрабатывается эмульсией (см. РЖХим, 1954, 47530) до получения кремоподобной эмульсии, которая может служить эмульгатором для следующей порции смеси. Обработка смеси может проводиться в присутствии углеводов, напр. декстринов. Чем дольше регенерировалась эмульсия, тем скорее разлагает она клейковину. В. Б.

34566 П. Новый пищевой продукт из засахаренных зерен и его производство. Бетман (Production of sugar-coated processed cereals and novel food product. Bettman Carl Hugo). Пат. США 2707153, 26.04.55

Для приготовления нового пищевого продукта, состоящего из смеси засахаренных зерен злаков и частиц фруктов, готовят водн. р-р сахара, вязкость которого доводят нагреванием и перемешиванием до состояния начинающейся кристаллизации. Сироп при нагревании тщательно смешивают с зернами и частицами фруктов, при этом значительная часть воды испаряется, а зерна провариваются. К полученной смеси добавляют гранулированный сахар в кол-ве, достаточном для обволакивания поверхности всех зерен и частиц фруктов в целях разделения их друг от друга. Засахаренную массу охлаждают. Н. Б.

34567 П. Усовершенствование, ускоряющее варку зерновых или мучнистых пищевых продуктов. Кнох (Quck-cooking cereal or farinaceous food products. Knoch H.). Англ. пат. 722333, 26.01.55 [Food, 1955, 24, № 283, 147—148 (англ.)]

Очищенное зерно риса замачивают холодной водой до влажности 25—33% 30—60 мин., в зависимости от крупноты и качества подсушивают до удаления влаги на поверхности, рассыпают слоем на листах и помещают на 15—30 мин. в закрытую реторту, увлажняемую паром под давл. ~0,3—1,0 $кг/см^2$ и при 102—110°. Зерно поглощает 3—7% влаги и крахмал частично клейстеризуется. Горячий рис (без охлаждения) подсушивают в сушилке в атмосфере горячего влажного воздуха, во избежание затвердения поверхности, до высыхания центра зерна. Предварительный прогрев ИК-лучами ускоряет высушивание центра зерна. В ротационной сушилке сушка заканчивается за 1 час при 60—70° по сухому и 40—50° по мокрому термометрам. Готовый продукт имеет вид обычного риса с небольшими неправильными трещинками. Обработанный рис, засыпаемый в кипящую воду, варят 2 мин., в горячую некипящую — 10 мин. Процесс применим к ячменю, тапиока, макаронам и другим крахмалистым злакам или мучнистым изделиям. В. Б.

34568 П. Способ обработки зерна (Verfahren zum Behandeln von Cerealien) [Otto Bertram und Co.]. Пат. ФРГ 904493, 18.02.54 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 30, 6852 (нем.)]

Способ обработки заключается в том, что в зерно в виде порошка подмешиваются соли, выделяющие сернистую к-ту, после чего оно после возможного увлажнения отлеживается. Способ употребляется с целью отбелки зерна, испорченного в результате самосогревания при хранении. А. У.

34569 П. Рецептура сдобных булочек. Томисон (Scone roll mixture. Thompson C. E.). Австрал. пат. 154996, 18.02.54

Патентуются булочки и их рецептура, в которой составные части могут изменяться в следующих пределах: мука 68 кг, яйца куриные 12—48 шт., пищевые жиры 0,91—2,72 кг, сахар 1,36—4,54 кг, молоко 9,1—18,2 л, соль 0,68—1,81 кг, дрожжи 0,45—3,17 кг, клейковина 1,36—7,26 кг, улучшитель дрожжей — 113—454 г, экстракт солода 226—454 г, вода 27,3—36,4 л. С. С.

34570 П. Замедлитель черствения булочных изделий (Retarding the staling of bakery products) [Wallerstein Co. Inc.]. Англ. пат. 717005, 20.10.54 [Food Manufacture, 1954, 29, № 12, 505 (англ.)]

Для замедления черствения хлеба предлагается препарат теплоустойчивых амилолитич. ферментов, сильно разжижающих крахмал, обладающих декстринирующей способностью, амилолитич. и протеолитич. активностью. Ферменты могут быть получены из определенных штаммов *Bacillus mesentericns* и *B. subtilis*. Добавляемые в тесто перед выпечкой ферменты, действующие при т-ре выше точки клейстеризации крахмала, оказывают влияние на мякиш хлеба. В. Б.

34571 П. Метод и состав для выпекаемых изделий. Грехэм (Method and composition for baked goods. Graham Seymour C.) [Illinois Development Lab.]. Пат. США 2688551, 7.09.54

Патентуется метод приготовления выпекаемых изделий, высокая влажность которых является противодействующим фактором. Метод заключается в смешивании и сбивании теста с включением шортенинга в кол-вах от 10 до 50% к весу муки в виде водн. эмульсии. Эмульгатором является гидрофильное, термонеустойчивое в-во, состоящее из яичного белка и аммонийной

соли жирной к-ты. В нормальных условиях он поддерживает устойчивость эмульсии и способствует распределению ее в сбиваемом тесте; в процессе выпечки становится неэффективным и эмульсия разрушается, освобождая шортенинг хорошо распределенным в выпекаемом сбитом тесте. Шортенин выполняет предназначенные ему функции. Тесто выливается в металлич. формы, выпекается при 93—260°, готовая продукция удаляется из форм. В. Б.

34572 П. Смесь для слоеного теста. Каллаган, Доргер (Piecrust mix. Callaghan Robert W., Dorger Louis H.) [General Mills, Inc.]. Пат. США 2686721, 17.08.54

Смесь для сдобного теста состоит из муки и жира в кол-ве 30—45% от общего веса смеси. Жир состоит из относительно мягкого жира в кол-ве 25—35%, хорошо перемешанного в муке, и от 3 до 15% более твердого жира, в форме отдельных частичек, распределенных в смеси. Ф. Г.

34573 П. Вспомогательное средство для хлебопекарного производства. Судзуки (Assisting agent for bread baking. Suzuki Soichiro). Япон. пат. 196, 13.01.54 [Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 21, 13126 (англ.)]

Вытяжка из хлебопекарных дрожжей в 3 вес. ч. воды подвергается в течение нескольких часов автолизу при 70—80°; приготовляется р-р осахаренного *Aspergillus oryzae* риса; смесь 2 *л* вытяжки, 8 *л* р-ра и 50 *г* Na-карбоксиметилцеллюлозы выпаривают в вакууме до получения 2 *кг* порошка. В муку добавляют 0,2—5% этого порошка. Г. К.

34574 П. Новый пенообразователь для пищевой промышленности. Паттерсон (Food whipping agent. Patterson Bernard A.). Пат. США 2716606, 30.08.55

Запатентован пенообразователь, в состав которого входят казеиновые соли щел. металлов, лактоза и фосфаты; pH препарата 6,8—7,2. Применяется при изготовлении кремов, пирожного и пр. Т. С.

34575 П. Пищевой продукт и процесс его изготовления (Food product and process of preparation) [General Foods Corp.]. Англ. пат. 728533, 20.04.55 [Manufacture, 1955, **30**, № 7, 306 (англ.)]

Для улучшения взбивания восстановленного сухого яичного белка к нему добавляют в кол-ве 2—3% (в расчете на сухое в-во белка) соль щел. металла гексаметафосфорной к-ты. Лучшие результаты получают при pH 5—8, регулируя его винным камнем, виннокаменной, лимонной к-той, питьевой содой, углекислым натрием, монофосфатом кальция. Приводится примерная рецептура сухих смесей для кексов. А. О.

34576 П. Процесс обработки кофе (Process of treating coffee) [Verdurin Co.]. Англ. пат. 717294, 27.10.54 [Food Manufacture, 1955, **30**, № 1, 47 (англ.)]

Процесс обработки зеленых кофейных бобов отличается тем, что перед жарением бобы обрабатывают безвредным соединением типа порфирина, уменьшающим процент вредного тригонеллина и хлорогеновой к-ты. Это достигается пропитыванием бобов перед жарением хлорофиллом для более широкого каталитич. окисления без воздействия на кофеин. Дополнительное окисляющее действие при жарении заключается в том, что хлорофилл связывает бутиловый, фуриловый и другие меркаптаны в полисульфиды, усиливающие аромат кофе. Применение хлорофилла содействует проведению процесса жарения при более низких т-рах за 5—10 мин. Н. С.

34577 П. Продукт, состоящий из измельченного табака и камеди, содержащей галактоманнан. Самфилд, Брок, Локлер (Composition of matter consisting chiefly of fragmented tobacco and galactomannan plant gum. Samfield Max M., Brock Brantley A., Locklair Earl E.). Пат. США 2708175, 10.05.55

Патентуется материал, пригодный для курения, состоящий из меньшей части (1—20% по весу) камеди, содержащей в основном галактоманнан с влажностью 9—13%, а в остальной части из сухого тонкоизмельченного табака. Обе части соединены вместе так, что полученный материал, сформованный в листы, по толщине близкие толщине табачного листа, имеет сопротивление на разрыв, приблизительно равное сопротивлению на разрыв табачного листа. Г. Д.

34578 П. Способ производства пищевого продукта. Кинан (Process for preparing a food product. Keenan Burton) [G. R. K. Chemical Co. Inc.]. Пат. США 2676889, 27.04.54

Патентуется способ обработки ломтиков картофеля, включающий мойку в р-ре, содержащем ~98,75% воды, 1,225% соли, 0,025% цитрата натрия и лимонную к-ту в кол-ве, необходимом для достижения pH 3,0—6,0, в течение 10 сек.— 10 мин., при т-ре от 65° до т-ры кипения. Г. Н.

34579 П. Способ вакуум-упаковки пищевых продуктов при взбалтывании. Робертс, Согнефест (Method of vacuum packing food products under agitation. Roberts Howell L., Sognefest Peter) [American Can Co.]. Канад. пат. 500629, 16.03.54

Патентуется метод вакуум-упаковки овощей и подобных им продуктов в герметич. тару для лучшего сохранения цвета, вкуса, консистенции, питательной ценности и витаминов. Продукт укладывают в тару и заливают консервирующей жидкостью, кол-во которой должно составлять 7—22% от объема тары для образования горячего стерилизующего пара и горячей стерилизующей жидкости. Объем жидкости должен быть достаточен для обеспечения быстрого проникновения тепла при нагревании и взбалтывании тары с содержимым, но недостаточен для заполнения пространства между частицами продукта и для заметного извлечения из продукта красящих, вкусовых и питательных в-в. Затем тару герметически закатывают под относительно высоким вакуумом и прогревают так, чтобы т-ра пара и жидкости в банке достигала т-ры стерилизации, при непрерывном взбалтывании 10—50 об/мин.; при этом горячая жидкость затекает в пустые пространства и омывает поверхность продукта. Продолжительность нагревания при взбалтывании составляет 34—65% от времени, необходимого для стерилизации при той же т-ре без взбалтывания. Г. Н.

34580 П. Способ хранения растительных продуктов и устройство для его применения. Эсталe (Procédé de conservation de produits végétaux et installation pour la mise en oeuvre de ce procédé. Oestale Rodolfo). Швейц. пат. 288714, 1.06.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 9, 2096 (нем.)]

Продукты помещают в закрытый сосуд, из которого частично удаляют O_2 и заменяют инертным газом, напр. N_2. Одновременно принимают меры для автоматич. удаления CO_2, образующегося в сосуде, и добавления O_2 в кол-ве, необходимом для дыхания растительных продуктов. Б. З.

34581 П. Аппаратура и метод бланширования овощей. Олсон (Apparatus for and method of blanching vegetables. Olson Albert M.) [Chain Belt Co.]. Пат. США 2692200, 19.10.54

Патентуется аппарат для непрерывного бланширования овощей и способ его использования. Твердые частицы овощей, напр. гороха, поступают в камеру, в которой они при сотрясении подвергаются действию пара, причем т-ра их быстро доводится до т-ры бланширования. Затем овощи поступают во вторую камеру, через которую продвигаются в относительно неподвиж-

ном состоянии, подвергаясь действию пара, поддерживающего т-ру бланширования. Загрузка и выгрузка овощей происходит непрерывно. Г. Н.

34582 П. Обезвоживание и замораживание перца. Тодд (Process for dehydrating and freezing pimientos and peppers. Todd Eric E.) [Ventura Farms Frozen Foods, Inc.]. Пат. США 2703761, 8.03.55

Патентуется метод обезвоживания и замораживания стручкового перца, состоящий из операций: очистки плодов от кожицы, мойки, измельчения, протирания через сито для отделения семян, отсортировки стеблей, обезвоживания мякоти перца, замораживания. Замороженную массу дробят на куски, режут кубиками, упаковывают. Т. С.

34583 П. Концентрат и напиток из плодов дынного дерева, содержащие протеолитические ферменты, и их получение. Моултон (Proteolytic papaya concentrate and beverage and methods of producting the same. Moulton Harper). Пат. США 2680688, 8.06.54

Патентуется способ приготовления ферментсодержащего концентрата, обладающего протеолитич. свойствами из плодов дынного дерева, включающий пептонизацию мякоти плодов до разложения и гидролиза белков, кипячение до образования сиропа и добавление папаина к сиропу при т-ре ⩽45°. Г. Н.

34584 П. Клюква мараскино и способ ее приготовления. Уэккел, Уэлш (Maraschino style cranberries and process of preparing same. Weckel Xenneth G., Welch James E.) [Wisconsin Alumni Research Foundation]. Пат. США 2692831, 26.10.54

Патентуется способ, включающий накалывание клюквы, отбелку, выщелачивание до pH 3,8—3,9, вакуум-обработку, бланширование, окраску и обработку сиропом для введения сахара в ягоды. Г. Н.

34585 П. Пищевые продукты. Торр (Food products. Torr David). Канад. пат. 505916, 21.09.54

Способ обработки костей животных с нормальным содержанием органич. и неорганич. составных частей, а также костей с прирезами мяса и с костным мозгом состоит в раздроблении костей и последующем постепенном измельчении полученного материала до образования однородной студнеобразной массы. При измельчении поддерживают т-ру, необходимую для гидролиза белков, содержащихся в органич. части костей; неорганич. в-ва измельчают до размеров ⩽10 μ и равномерно диспергируют в органич. части. С. С.

34586 П. Изготовление мясопродуктов. Колман, Хопкинс (Preparation of meat products. Coleman Harold M., Hopkins Ervin W.) [Armour and Co.]. Пат. США 2711373, 21.06.55

В способе сохранения красного цвета мяса патентуются стадии: измельчения мяса, формования измельченного мяса в тонкие пласты и выдержка последних ⩾18 час. в атмосфере, содержащей ⩾50% кислорода. В. Г.

34587 П. Способ приготовления отварных съедобных моллюсков. Кристиансен (Method for producing clam chowder. Christiansen George H.). Пат. США 2672421, 16.03.54

Патентуется способ, включающий варку основы, содержащей овощи, свинину, приправы и воду, охлаждение этой основы до т-ры <4,5°, выдерживание ее при этой т-ре в течение 2—4 час., охлаждение, добавление моллюсков к охлажд. основе и непродолжительную варку. Г. Н.

34588 П. Способ улучшения вкуса обезвоженного китового мяса. Гординг (Method of improving the flavour of dehydrated whale meat. Gording R.). Англ. пат. 691271, 6.05.53 [Food Manufact., 1953, **28**, № 8, 335 (англ.)]

Патентуется способ улучшения вкуса обезвоженного китового мяса путем экстрагирования жира соответствующими р-рителями. Обработанное мясо не прогоркает и не приобретает неприятного вкуса и запаха рыбьего жира в течение длительного хранения при обычной т-ре. Обработка высушенного китового мяса р-рителями жира вызывает появление другого вкуса— «вкуса рыбы», который не может быть приписан наличию в нем ворвани, так как сохраняется при полном колич. обезжиривании. Для того чтобы избежать появления такого вкуса, следует обезжиривать сырое измельченное мясо. С. С.

34589 П. Способ обработки рыбного сырья (Procédé de traitement de matières à base de poissons) [Soc. Civile d'Etude de Produits de la Mer]. Франц. пат. 1051392, 15.01.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 8, 1870 (нем.)]

Для приготовления рыбной муки без запаха и вкуса измельченный продукт (желательно в свежем состоянии) обезвоживается ацетоном при 50°, после чего многократно размешивается в этом ацетоне в течение 45 мин., каждый раз с возможно полным отсасыванием жидкой фазы. Получается обезжиренный продукт, который после сушки измельчается в муку. Регенерация ацетона производится дистилляцией жидкой фазы. Из остатка дистилляции получают жир. Б. З.

34590 П. Метод обработки рыбы и получаемый продукт. Райан (Method of treating fish and resulting product. Ryan John) [Dehydrating Process Co.]. Канад. пат. 492027, 14.04.53

Способ превращения рыбы в жидкую массу, заключающийся в том, что все составные части рыбы подвергают одновременному воздействию пара и давлению не менее 2,1 *кг/см*² или воздействию т-ры ~135° и давлению не менее 2,1 *кг/см*² по манометру при нейтр. значении pH и выдерживают при этих условиях, пока размеры всех частичек обрабатываемого материала уменьшатся ~ до 50 μ или загруженный материал будет доведен до колл. состояния. Затем полученную массу подвергают выпариванию до получения 40% плотного остатка. Дан чертеж установки. В. К.

34591 П. Обработка сыворотки. Стивенс (Whey treatment. Stevens Sue C.) [Swift and Co.]. Канад. пат. 500799, 16.03.54

Патентуется способ обработки сыворотки с целью устранения характерного неприятного запаха, состоящий в экстрагировании сухих в-в сыворотки ацетоном, содержащим 20—40% воды (от веса воды и ацетона), и последующем извлечении сухих в-в, нерастворяющихся в ацетоне и воде. Операцию проводят при 21—32°. Сыворотка может быть предварительно высушена до получения сухого порошка и затем обработана водн. ацетоном в кол-ве 5—12 ч. на 1 ч. порошка (по весу), после чего ацетон удаляют, а нерастворимые в нем сухие в-ва сыворотки высушивают до получения слегка окрашенного продукта. С. С.

34592 П. Выделение белков из сыворотки. Халл (Recovery of protein from whey. Hull Maurice E.) [Armour and Co.]. Канад. пат. 507930, 7.12.54

Патентуемый метод предусматривает понижение pH сыворотки едким натром до величины, соответствующей кислотности от 0,06 до 0,0% (в среднем 0,04%), с последующим нагреванием до 82—100° и доведением pH до 4,1—4,5 путем добавления при помешивании соляной к-ты. Выделившийся белок всплывает на поверхность сыворотки и его удаляют, а сыворотку сливают. В. Н.

34593 П. Жидкий молочный продукт и способ получения его (Procédé pour l'obtention d'un produit lacté non-solide et produit obtenu par ce procédé) [M. and R. Dietetic Lab. Inc.]. Швейц. пат. 288707,

1.06.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 244 (нем.)]
Приготовление жидкого молочного продукта путем сгущения молока, нагретого ⩾65°. Перед нагревом до высокой т-ры прибавляют молоко, подвергшееся катионному обмену с незначительным содержанием плотных составных частей, чтобы понизить отношение Ca : P на 0,15 и 0,75. А. О.

34594 П. Молочные продукты и методы их получения. Мид, Клэри (Lacteal products and methods of making the same. Meade Reginald E., Clary Paul D., Jr) [Western Condensing Co.]. Канад. пат. 496391, 22.09.53
С целью улучшения вкусовых достоинств и способности выдерживать нагревание без побурения, а также получения стойких при хранении продуктов предлагаются следующие методы обработки молочной сыворотки: обработка сыворотки ионообменными смолами, уменьшающая содержание зольных компонентов и продуктов разложения белков молока, напр., путем пропускания сыворотки через декатионизирующую смолу, в результате чего pH понижается до 2,0, с последующим пропусканием через деацидифицирующую смолу для снижения pH до 6,0—7,5; концентрирование полученного продукта до содержания сухого в-ва ⩾20% и последующее высушивание путем распыления до получения легко восстанавливаемого в воде порошка, содержащего лактозу в ангидридной, негигроскопичной форме. Полученный продукт содержит ⩽3% золы. Содержание белковой фракции, осаждаемой трихлоруксусной к-той, повышается, а содержание продуктов разложения белка, в том числе пептидов и свободных аминокислот, определяемых формольным титрованием, уменьш. по сравнению с сывороткой, не подвергавшейся такой обработке. И. В.

34595 П. Молоко с низким содержанием натрия и способ его изготовления. Чейни, Джонсон (Low-sodium milk and processes for producing same. Chaney Albert L., Johnson Kenneth D.). Пат. США 2707152, 26.04.55
Патентуется диетич. молоко с низким содержанием натрия, но с нормальным содержанием кальция и величиной pH и способ его получения, состоящий в пропускании молока через колонку из синтетич. калийионообменных смол, в результате чего большая часть натрия в молоке замещается калием. Поддержание pH обрабатываемого молока на нормальном уровне задерживает замещение калием значительного кол-ва кальция. В. Н.

34596 П. Метод изготовления диетического, легко усвояемого молочного напитка. Лемке (Procédé de préparation d'une boisson de lait facilement digestible, pour des buts diététiques. Lemke H.). Франц. пат. 1064590, 14.05.54 [Lait, 1955, **35**, № 345—346, 342 (франц.)]
К 100 ч. коровьего молока добавляют 0,1 ч. CaO и 0,2 ч. карбоната щел. металла. Смесь нагревают до 70°, осадок, содержащий большую часть Ca-солей молока, удаляют фильтрован. При слишком высокой щелочи. добавляют лимонную к-ту до pH 6,8. В. Н.

34597 П. Процесс и аппарат для консервирования молока путем обработки его кислородом. Визер (Process and apparatus for the preservation of milk by oxygen treatment. Wiser Jacque N.). Канад. пат. 500464, 9.03.54
Патентуется аппарат и процесс консервирования молока O_2, состоящий в том, что в молоко во время пастеризации или при перемещении его из пастеризатора в охладитель вводят тонкой струей предварительно профильтрованный O_2 под давл. 1—10 *кг/см²*. С. С.

34598 П. Молочный продукт и способ получения его (Procédé pour l'obtention d'un produit lacté et produit obtenu par ce procédé) [M&R Dietetic Lab., Inc.]. Швейц. пат. 287207, 16.03.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 1, 244 (нем.)]
Патентуется молочный продукт и способ приготовления его путем сгущения и стерилизации молока, к которому перед нагреванием до высокой т-ры прибавляют плотные составные части молока, подвергн. катионному обмену для снижения отношения Ca : P. А. О.

34599 П. Метод изготовления масла путем охлаждения высокожирных сливок. Мор, Шотт (Verfahren zur Herstellung von Butter durch Abkühlen von hochkonzentriertem Rahm. Mohr Walter, Schott Walter) [Bergedorfer Eisenwerke A.-G. Attra-Werke]. Пат. ФРГ 885343, 3.08.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 7, 1618 (нем.)]
Патентуемый метод предусматривает охлаждение высокожирных сливок почти до момента превращ. фаз и последующ. гомогенизацию их под давлением. В. Н.

34600 П. Способ, предупреждающий образование нежелательного вкуса масла, и получаемый продукт (Procédé pour éviter la formation de goûts défectueux dans du beurre conservé et produit conforme à celui obtenu par ce procédé) [Nederlandse Organisatie voor Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek Ten Behoeve Van de Voeding]. Франц. пат. 1047837, 17.12.53 [Lait, 1955, № 341—342, 99 (франц.)]
Для предупреждения образования в-в, снижающих вкусовые достоинства масла, хранящегося на холоду, добавляют слабый р-р смеси, содерж. диалкилдитиокарбаминовую к-ту или диметилдитиокарбаминовую к-ту, или же натриевые и калиевые соли этих к-т. В. Г.

34601 П. Метод и аппаратура для производства сыров из влажного теста. Жермен (Procédé et appareillage pour la fabrication de fromages à pâte molle. Germain J. M. C.). Франц. пат. 1053462, 2.02.54 [Lait, 1955, **35**, № 343—344, 211—212 (франц.)]
Патентуется аппаратура и метод произ-ва сыров из влажного теста, состоящий в том, что створаживание молока, постановку зерна до величины орешка, промывание и сушку его производят при 36°. Затем тесто овлажняют, прессуют, разрезают солят, помещают в плетенки; ежедневно промывают рассолом и заквашивают через 5 дней после начала изготовления. Полученные сыры имеют влажное тесто, не расплываются, сохраняются 2 месяца без порчи. А. О.

34602 П. Метод флокуляции коллоидов, содержащихся в сыворотке из сыра чеддар. Тьюмерман, Сильвестри, Берк (Process for the flocculation of colloids in cheddar cheese whey. Tumerman Leon, Silvestri Herbert, Burke Caroll) [National Dairy Research Lab., Inc.]. Пат. США 2708166, 10.05.55
Патентуемый метод предусматривает нагревание сыворотки, выделившейся при произ-ве сыра чеддар, или ее смесей с сывороткой, получаемой при осаждении казеина, в присутствии ⩽1% SO_2 и pH 3,5—4,5 до т-ры, при которой наступает флокуляция содержащихся в сыворотке белковых колл. в-в. В. Н.

34603 П. Процесс производства сыра из молока с низким содержанием жира. Стрежинский (Process for making cheese from milk of low fat content. Strezynski George J.) [Faster Food Products Co.]. Пат. США 2701204, 1.02.55
Патентуется способ произ-ва сыра из молока с низким содержанием жира, состоящий в том, что к молоку добавляют закваску и выдерживают до образования сгустка с титруемой кислотностью ~0,68% молочной к-ты и pH 4,8. При этой кислотности синерезис сгустка достигает максимума и происходит полное отделение сыворотки. Н. Б.

34604 П. Новые способы изготовления диетических продуктов. Рислер, Лежён (Nouveaux pro-

cédés de fabrication des produits de régime. Rissler J., Lejeune G.). Франц. пат. 1035479, 25.08.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 12, 2802—2803 (нем.)]

Для того чтобы плесневые грибки, дрожжи и бактерии, употребляемые при изготовлении пищевых продуктов, напр. сыров, обладали антагонистич. действием на патогенные бактерии, выращивают первые попеременно на благоприятной питательной среде, напр. среде Чапек — Докса, и на естественном питательном субстрате, напр. моркови. Полученные грибки и другие культуры применяют для изготовления диетич. продуктов питания. Б. З.

34605 П. Способ приготовления яичного порошка или порошка из сока цитрусовых. Сарджент (Procédé for preparing a dried egg or citrus juice product. Sargent Earl O.). Пат. США 2699996, 18.01.55

Способ отличается тем, что смесь воды и жидкого пищевого продукта, надлежаще подготовленная для распылительной или воздушной сушки, предварительно охлаждается до т-ры не $<4,4°$. Вследствие этого пропорционально снижению т-ры охлаждения водн. смеси снижается склонность сухого продукта к слеживанию. А. О.

34606 П. Сохранение свежести яиц. Хейл, Шауэрт (Stabilization of eggs. Hale Cedric, Schauert Paul) [Swift and Co.]. Канад. пат. 501705, 20.04.54

Патентуется способ тепловой обработки яиц в скорлупе для длительного сохранения их свежести и уничтожения бактерий. Яйца в течение 7 мин. обрабатывают жидкостью (глицерин, вода) или погружают в ванну при 54°, затем эту операцию повторяют в течение того же времени при 58°. С. С.

См. также: 32185, 33388, 34307, 34310, 34313, 34318; 11057—11061Бх

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

34607. Юфтевые кожи. Кшивицкий (Skóry juchtowe. Krzywicki Edward), Przegl. skórzany, 1955, **10**, № 6, 127—131 (польск.)

Описаны современные методы выработки юфти. Указана применимость их в условиях польской кожевенной пром-сти. К. З.

34608. Взаимодействие различных поверхностно-активных веществ с кожами разных видов. Отто (Sur les actions réciproques entre les différentes classes de composés tensio-actifs et les différentes sortes de cuir. Otto G.), Rev. techn. inds cuir, 1955, **47**, № 1, 5—9 (франц.)

Кратко изложено строение анионных, катионных и неионогенных поверхностноактивных в-в. Обсуждены виды и механизм связи этих в-в с поверхностью кожевых волокон в зависимости от pH среды, а также особенности связи неионогенных поверхностноактивных в-в с хромовой кожей, с растительными таннидами и высокомолекулярными синтетич. дубителями. Указано использование этих особенностей в практике кожевенного произ-ва. И. Э.

34609. Обзор состояния кожевенного сырья в Восточной Африке. Сайкс (The East African hide and skin survey. Sykes R. L.), E. Afric. Agric. J., 1954, **20**, № 2, 77—83 (англ.)

Обзор состояния кожевенного сырья в Восточной Африке. Рассмотрены пороки сырья, их происхождение и методы борьбы с ними для повышения качества кожевенного сырья. Библ. 11 назв. И. Э.

34610. Механизм обезволашивания шкур при помощи некоторых протеолитических и амилолитических ферментов. Бос, Мадхава-Кришна, Дас (Mechanism of unhairing skins and hides by means of certain proteolytic or amylolytic enzymes. Bose S. M., Krishna Madhava W., Das B. M.), J. Amer. Leather Chemists' Assoc., 1955, **50**, № 4, 192—199 (англ.)

Изучался механизм обезволашивания шкур при помощи ферментов (протеаза, диастаза, амилаза). Опыты проводились на индивидуальных белках, выделенных из шкуры (коллагене, ретикулине, кератине, альбумине, глобулине и мукоидах). Установлено, что альбумин, глобулин и мукоиды легко гидролизуются протеазами, а мукоиды, кроме того, амилолитич. ферментами (диастазой, амилазой) с образованием редуцирующих сахаров. Коллаген и кератин совсем не гидролизуются в условиях опыта, а ретикулин и эластин — очень мало. Так как мукоиды расположены в шкуре главным образом на границе эпидермиса и дермы, а также вокруг волосяных сумок, то гидролиз их протеолитич. и амилолитич. ферментами ослабляет волос. Так как процессы ферментативного обезволашивания и мягчения по своему механизму одинаковы, шкуры, обезволошенные этим методом, не нуждаются в дальнейшем мягчении. И. Э.

34611. О повышении использования таннидов при дублении. Метелкин А. И., Легкая пром-сть, 1955, № 2, 41—43

Был изучен характер использования таннидов при дублении жестких кож в зависимости от состава применяемых дубителей, начальной конц-ии дубящего сока и метода дубления. Были исследованы комбинации дубителей: дубящие дуба и синтана АН (80 : 20), дуба, ели и синтана АН (20 : 60 : 20), дуба, синтана АН и дубителя ПЛ (60 : 20 : 20). Дубление проводилось одно- и двухфазным методом. Для характеристики использования таннидов вводится понятие коэфф. аналитич. использования таннидов (Ка) — отношение (в %) кол-ва таннидов, содержащихся в коже и в отработанных соках, к кол-ву таннидов, взятых для дубления. Ка возрастает с увеличением начальной конц-ии дубящего сока; лучший Ка дают смеси дубителей, в которых наряду с таннидами гидролизуемого типа (дуба) имеются танниды конденсированного типа. С увеличением Ка повышается коэфф. дубности по необратимо связанным таннидам и число выхода готовой кожи как при однофазном, так и при двухфазном методах дубления. При двухфазном дублении число выхода выше, чем при однофазном. И. Э.

34612. О дублении подошвенной кожи. Томишек (Poznámky k vyčiňování spodkových usní. Tomišek Miroslav), Kožařstvi, 1955, 5, № 4, 63—64 (чеш.)

Проведено сравнение американских и английских способов дубления с применением экстрактов каштанового, дубового и квебрахо. Американские подошвенные кожи отличаются мягкостью, гибкостью, светлым цветом, но непрочны и сильно гигроскопичны. Для выработки английских кож характерно ускоренное дубление в конц. р-рах; по свойствам они приближаются к чешским, а низкий pH вытяжки указывает на более кислую, чем в чешских методах, р-цию дубильного р-ра. З. Б.

34613. Исследование методов дубления, применяемых в Восточной Индии. Часть II, Чаудари, Селваранган (Studies in E. I. tannage of skins; Part II. Choudary Seshachalam K., Selvarangan R.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, **13**, № 9, 664—668 (англ.)

Для рационализации процесса исследовалось дубление: 1) смесью плодов миробаланов или экстракта из них с корой аварам; 2) экстрактом из миробаланов

и 3) соками из местных дубильных материалов. Дубление по 1-му варианту с последующей обработкой в мнробалановом соке (35°Бк) повышает выход, улучшает цвет, светопрочность и полноту кожи. Обработка в соках взамен засыпки корами ускоряет дубление. М. Л.

34614. Об улучшении барабанного крашения кож. **Балашев В. С.,** Легкая пром-сть, 1955, № 1, 49—51

Отклик на статью Зурабяна К. М. (РЖХим, 1955, 4958). Приводятся экспериментальные данные, на основе которых критически разбираются отдельные положения указанной работы. Проведены опытные работы по применению смачивателей ОП-7 и ОП-10 для обезжиривания кож в целях улучшения качества барабанного крашения. Установлено, что наилучшим методом является обезжиривание после строгания. Обезжиривание после мягчения дает несколько дряблую и отминистую кожу, а обезжиривание после пикеля — несколько засаленное лицо. Наличие жирового налета является следствием разрушения сальных желез и жировых клеток во время механич. обработки и выдавливанием из них капель жира. Таким образом, при выработке цветных и лаковых кож для получения более равномерного барабанного крашения обезжиривание следует вести после строгания. Этот способ обеспечивает получение чистой поверхности кожи, извлечение необходимого кол-ва жира из кожи (33,1%) и экономию смачивателя ОП. При выработке свиных кож обезжиривание следует проводить дважды — после пикелевания и после строгания. При жировании нельзя допускать образование жирового налета на лице кожи, что может ослабить связь покрывных красок с поверхностью кожи. Р. К.

34615. Современные способы крашения хромовых кож для одежды и перчаток. Костшева (Nowoczesne sposoby barwienia skòr chromowych, przeznaczonych do wyroba odziezy i rękawiczek. Kostrzewa Adam), Przegl. skòrzany, 1955, **10,** № 1, 14—17 (польск.)

Даны технологич. указания и рецептуры по предварительной обработке и по различным способам крашения одежных и перчаточных хромовых кож. К. З.

34616. Изучение и выбор наилучших методов технологии подготовки полуфабриката для выработки лаковых кож. Хохлов П. М. В сб.: Материалы обществ.-техн. смотра по произ-ву лаковых кож., М., Гизлегпром, 1955, 10—31

На основе опыта Кунцевского кожевенного з-да делается критич. обзор процессов произ-ва лаковых кож из козлины с точки зрения влияния методов их проведения на качество готовых кож. Хорошие результаты дает золение экспресс-методом Харьковского кожевенного з-да. Рекомендуется исключить набивку на рамы, после отжимки и разводки проводить подвяливание кож на поверхности подогреваемых зеркальных металлич. плит, а после досушки на шестах — отволаживание в опилках. Обращается внимание на правильное проведение процесса нейтр-ции. Хорошие результаты дает жирование с применением яичного желтка, а также додубливание растительными таннидами после жирования. Лучшие результаты дает метод дубления «оригинал». Приводится ряд замечаний по другим разделам методики. И. Э.

34617. Опыт работы кожзавода им. Коминтерна. Кутовский М. Я. В сб.: Материалы обществ.-техн. смотра по произ-ву лаковых кож, М., Гизлегпром, 1955, 31—44

Приведены рекомендации по выбору сырья и условиям проведения отдельных процессов. Обезжиривание в голье с применением смачивателя ОП-10 дает лучшие результаты, чем обезжиривание после строгания. Для получения нормальной влажности в готовых кожах рекомендуется давать им достаточную пролежку на рамах. Предлагается применять густой грунт и возможно более жидкий лак. Отмечается влияние условий сушки лаковой обуви на обувной ф-ке на качество кожи. Приведено описание применяемых на з-де методов контроля произ-ва лаковых кож. И. Э.

34618. Из опыта работы Батумского кожевенного завода. Сургутов В. И. В сб.: Материалы обществ.-техн. смотра по произ-ву лаковых кож, М., Гизлегпром, 1955, 44—52

Приводится ряд предложений по усовершенствованию произ-ва лаковых кож, а также перечисляются вопросы, требующие научно-технологической разработки и проведения организационных мероприятий. И. Э.

34619. Из опыта работы кожевенного комбината «Марксист». Маркичев И. И. В сб. Материалы обществ.-техн. смотра по произ-ву лаковых кож., М., Гизлегпром, 1955, 52—56

Описываются наиболее рациональные приемы работ по выделке лаковых кож из свиного сырья. Подбирается сырье развеса до 2 *кг* с короткой незавивающейся щетиной. Золение проводится в течение 24 час. при конц-ии CaO 8—10 *г/л* и Na_2S 12 *г/л*, а затем после промывки и двоения золение продолжается еще 24 часа. Проводится дополнительное хромирование после строгания и обработка растительными таннидами после жирования. Применяется нитроводный грунт большой вязкости. Грунтовка проводится дважды с промежуточным прессованием гладкой плитой. И. Э.

34620. Из опыта работы Киевского кожкомбината. Сироко Ш. Л. В сб.: Материалы обществ.-техн. смотра по произ-ву лаковых кож., М., Гизлегпром, 1955, 56—58

При произ-ве лаковых кож из хлебной козлины надо увеличить расход хрома (по сравнению с нормой, предусмотренной методикой) и обратить особое внимание на правильность проведения процесса нейтр-ции. Ставится вопрос о целесообразности герметизировать цехи лаковых кож с кондиционированием в них воздуха, а также о создании одного централизованного лакового цеха, где перерабатывали бы полуфабрикат разных кожевенных заводов. И. Э.

34621. О качестве лакового покрытия кож, представленных на смотр кожевенными заводами.—В сб.: Материал обществ.-техн. смотра по произ-ву лаковых кож, М. Гизлегпром, 1955, 59—60

Приводятся данные по испытанию лаковых кож 10 з-дов на многократный изгиб до появления трещины. Кол-во изгибов для кож разных з-дов и в пределах одного з-да колеблется от 80 до 850. Такие колебания этого показателя объясняются нестандартностью применяемых материалов, методов подготовки кож к лакированию и режима варки лака. И. Э.

34622. О качестве лаковых кож. Динес Ю. И. В сб.: Материалы обществ.-техн. смотра по произ-ву лаковых кож, М., Гизлегпром, 1955, 60—67

Приведена критика технич. условий 1801—52 на лаковые кожи, которые не отражают технологич. требований обувных ф-к к качеству лаковых кож. В них отсутствуют некоторые показатели, имеющие большое значение для качества лаковых кож, напр. толщина лаковой пленки, адгезия пленки, многократный изгиб. Встречающиеся в лаковых кожах отдушистость пол и плохая обрядка снижает выход деталей при раскрое. И. Э.

34623. Проектирование и механизация цехов по производству лаковых кож. Кац А. С. В сб.: Материалы обществ.-техн. смотра по произ-ву лаковых кож, М., Гизлегпром, 1955, 67—72

Описание технологич. схемы и проекта механизированного конвейерного цеха произ-ва лаковой кожи. И. Э.

34624. Из опыта работы кожзавода Ленгорпромсовета. Гревнин С. А. В сб.: Материалы обществ.-техн. смотра по произ-ву лаковых кож., М., Гизлегпром, 1955, 72—75

Описана технологич. схема произ-ва лаковой кожи. Отмочку проводят по экспресс-методу в гашпилях, а при золении применяют полисульфид натрия. Рекомендуется производить сушку на шестах до такой же влажности, какая получается при сушке в лаковых сушилках. После последних сушилок предлагается увлажнять кожи смачиванием их со стороны бахтармы 25%-ным р-ром глицерина. Приводятся результаты опытов получения лаковых кож из опойка легких развесов. Показано, что такая кожа не отличается по внешнему виду от лаковой кожи из козлины, но превосходит ее по физико-механич. свойствам. И. Э.

34625. О производстве лаковых кож. Лучин И. И., В сб.: Материалы обществ.-техн. смотра по произ-ву лаковых кож, М., Гизлегпром, 1955, 76—78

Выступление на общественно-технич. смотре по произ-ву лаковых кож. На основе выступлений дается ряд предложений организационного порядка по улучшению произ-ва лаковых кож. И. Э.

34626. Методика выработки лаковой обувной кожи.— В сб.: Материалы обществ.-техн. смотра по произ-ву лаковых кож., М., Гизлегпром, 1955, 82—95

34627. Исследование изменений предела прочности при растяжении кожи для низа обуви под влиянием многократного изгиба. Овечкис Е. С., Эпштейн Р. К., Науч.-исслед. тр. Укр. н.-и. ин-та кож.-обув. пром-сти, 1955, сб. 7, 96—110

Описывается прибор для испытания жестких кож на многократный изгиб и результаты опытов, проведенных с применением этого прибора. Изучалось изменение предела прочности при растяжении ремешков кож после различных физ.-хим. воздействий (гигротермических, многократного увлажнения и высушивания, сухого нагрева), а также после указанных воздействий с последующим многократным изгибанием. Установлено, что после 1 млн. изгибов (продолжительность испытания 48 час.) кожи теряют до 20% начальной прочности. Гигротермич. обработка и многократное увлажнение и высушивание уменьшают прочность кож; последующее многократное изгибание несколько снижает прочность, но меньше, чем при изгибании кож, не подвергнутых указанным воздействиям. Рекомендуется применять разработанную методику испытаний при исследовательских работах. И. Э.

34628. Методика оценки стойкости кожи для низа обуви по изгибу. Овечкис Е. С., Эпштейн Р. К., Науч.-исслед. тр. Укр. н.-и. ин-та кож.-обув. пром-сти, 1955, сб. 7, 70—80

Определение назначения (винтовая или рантовая) жесткой кожи по условному модулю упругости, рассчитываемому по удлинению при напряжении в 1 *кг/мм*², не дает хороших результатов ввиду неточности определения последнего показателя. Предлагается прямой метод определения стойкости кожи путем изгибания образца размером 100×50 *мм* на разрывной машине, снабженной спец. приспособлением. С увеличением толщины образцов заметно возрастает их стойкость, однако пропорциональной зависимости не установлено. Корреляция между толщиной и стойкостью, определяемой по предлагаемому методу, для группы образцов толщиной 4,1—4,5 *мм* характеризуется коэфф. корелляции 0,67. Предлагается определять стойкость кож на изгиб по разработанному методу. И. Э.

34629. Красные пятна на хромовой коже. Бартрам, Рисс (Rote Flecken auf Chromleder. Bartram H., Rieß C.), Leder, 1955, **6**, № 9, 219—221 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описываются два случая появления красных пятен на хромовых кожах. При исследовании этих пятен удалось выделить плесень из вида *Catenularia*. При перенесении плесени из красных пятен на другие кожи хромового или растительного дубления на них тоже появлялись красные пятна. И. Э.

34630. О свойствах кожи. Контио (Nahasta ja nahan ominaisuuksista. Kontio Pekka), Tekn. kemian aikakauslehti, 1955, **12**, № 10, 292, 295—298 (фин.; рез. англ.)

Приводятся данные о свойствах кожи в сопоставлении с искуств. кожей, а также методы и аппаратура для исследования кожи. М. Т.

34631. Улучшение экстракции растительных дубильных веществ из дубильного сырья местного происхождения. Сообщение II. Алекса, Штруб, Мага, Ярошинская-Драбик (Contribuţiuni la studiul ameliorării extracţiei materialelor tanante vegetale indigene. Comunicarea II. Alexa Gh., Strub Const., Maga Cornelia, Iaroşinschi-Drabic Irina), Studii şi cercetări ştiin., Acad. R. P. R. Fie Lasi Ser J., 1954, **5**, № 3—4, 173—187 (рум.; рез. русс., франц.)

Приводятся результаты исследования влияния предварительной сушки растительного дубильного сырья (ДС) горячим воздухом на выход и качество таннидов (Т) в зависимости от т-ры воздуха, продолжительности и способа сушки, степени измельчения, природы ДС и присутствия смолистых в-в. Показано, что выход Т при сушке ДС увеличивается (по сравнению с выходом Т без сушки ДС) на 5,60—7,40% для березовой коры и 5,04% для еловой коры при т-ре воздуха 100° и соответственно на 12,35—15,50% и 11,55—14,29% при т-ре воздуха 300°. Максим. выход достигается после 2—4 час. обработки ДС нагретым воздухом, независимо от т-ры воздуха; при нагреве ДС в тонком слое без перемешивания максим. выход достигается только через 8 час. Измельчение коры до 2—3 *мм* вместо 2,5 *см* увеличивает выход Т для березы на 2,68%, для ели на 4,53—7,48%. Максим. рост выхода Т незначительно меняется в зависимости от природы ДС, достигая для березы 12,35—15,60%; для ели 11,55—14,29%. Предварит. удаление смолистых в-в бензолом не увеличивает выход Т, но улучшает качество экстракта. Г. М.

34632. Индийские дубильные материалы. Дубление в ацетоновых растворах. Хануманта-Рао (Indian tanning materials: tanning of pelts in acetone solutions. Hanumanta Rao O.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, **13**, № 10B, 745—746 (англ.)

Проведены опыты по дублению голья ацетоновыми р-рами растительных дубителей (аварам, коннан, мимоза, диви-диви, миробалан). Почти все обработанные образцы имеют вид кожи, более высокую чем голье т-ру сваривания (79,5°) и одинаковую кислотную емкость, мало отличающуюся от емкости голья. Они содержат приблизительно одинаковое кол-во связанных таннидов. Образцы, дубленные диви-диви и миробаланом, не имеют вида кожи, имеют меньшую кислотную емкость и такую же т-ру сваривания, как и голье. Предполагается, что в этих дубителях содержится мало таннидов, образующих ионную связь с коллагеном. И. Э.

34633. Анализ дубильных материалов. Баум, Кемп, Салвесен (Tannin analysis methods, problems, and modifications. Baum Martin, Camp R. C., Salvesen J. Richter). Shoe and Leather Reporter, 1954, **274**, № 10, 16—18, 25 (англ.)

При анализе дубильных материалов стандартным методом взбалтывания по A. L. C. A. получают пониженные результаты для содержания таннидов. Эта ошибка особенно значительна при анализе лигносуль-

фоновых дубителей и сульфитированных растительных экстрактов. Поэтому данные анализа лигносульфоновых дубителей не совпадают с практич. результатами при дублении. Применение при анализе 5-минутного перемешивания в мешалке Waring, вместо 10-минутного взбалтывания по стандартному методу, не отражаясь на результатах анализа растительных таннидов, дает более правильные результаты при анализе лигносульфоновых дубильных материалов. И. Э.

34634. Методы оценки синтетических дубителей. Тот (Mücserzöanyag értékelési módzyzerek. Tóth Béla), Bőr éscipötechn., 1955, 5, № 1, 16—18 (венг.)

Синтетические дубители (Д) дают с желатиной, $(CH_3COO)_2Pb$, железоаммиачными квасцами и солянокислым анилином р-ции, отличные от р-ций естественных Д. Эти р-ции могут служить для их качеств. определения (но не в смесях). О дубящем действии Д нельзя судить лишь по его поглощению гольевым порошком и доброкачественности (Дк) более важным показателем является качество полученной кожи. Поглощение Д и Дк зависят от конц-ии р-ра, так что обычно измерения проводят при конц-ии 4 *г/л*. Кол-во связанного за 24 часа Д должно быть выше 50%, кол-во необратимо связанного Д — выше 29%. Наиболее полную характеристику Д дает пробное дубление голья. Качество дубления определяется органолептич. оценкой образцов или измерением т-ры сваривания. Г. Ю.

34635. Органические красители для поливинилхлорида. Писаренко А. П., Либерова Р. А., Гордонова Р. Д., Легкая пром-сть, 1955, № 7, 25—29

Рассматривается ряд органич. красителей с точки зрения возможности их применения для окраски поливинилхлоридного пластиката, применяемого для произ-ва заменителей кожи. Проверялась их миграционная устойчивость, прочность к сухому и мокрому трению, к р-рам мыла, к свету и светопогоде, причем оценка давалась по пятибалльной системе. Описана методика определения миграционной устойчивости путем окраски белой пленки при соприкосновении ее с окрашенной пленкой, а также путем определения растворимости пигмента в пластификаторе. Испытано около ста марок различных красителей. Рекомендуются пигменты и лаки 19 марок. М. А.

34636. Пластификация искусственной кожи. Гофман (Die Weichmachung des Kunstleders. Hofmann G.), Dtsch. Schuh- und Lederzeitschrift, 1955, **9**, № 8, 248—249 (нем.)

Изложены вопросы, связанные с пластификацией искусств. кожи. Рассматривается: понятие «мягкость» искусств. кожи, связь между сопротивлением многократному изгибу и пластификацией, влияние хим. структуры и летучести пластификаторов, миграция пластификатора, растворимость его в воде и бензине, влияние пластификатора на морозостойкость искусств. кожи. М. А.

34637 П. Метод минерального дубления (Procédé de tannage minéral) [Chambard P. E. et Institut de Recherches pour les Industries du Cuir]. Франц. пат. 1038223, 25.09.53 [Chimie et industrie, 1953, **70**, № 6, 1124 (франц.)]

Дубильный р-р состоит из смеси золя SiO_2 с р-ром основной сернокислой соли железа. Э. К.

34638 П. Разделение белков при помощи ионообменных смол. Рид (Ion exchange process for separating proteins. Reid Allen F.). Пат. США 2669559. 16.02.54

Предложен способ выделения белка из водн. р-ра смеси белков, содержащего катионы и анионы соли в конц-ии, способствующей растворению выделяемого белка, который нерастворим в отсутствии этих ионов, в то время как остальные белки смеси не теряют растворимости при их удалении. Пропускают указанный р-р белков через смесь катион- и анионобменных смол, которые удаляют из р-ра вышеуказанные ионы (причем pH р-ра устанавливается в пределах 6—8) что вызывает осаждение белка и выделение его из р-ра. И. Э.

34639 П. Процесс получения смесей продуктов конденсации альбумина и продуктов конденсации окиси этилена. Грунов (Procédé pour la fabrication de mélanges de produits de condensation de l'albumine et de produits de condensation de l'oxyde d'ethyléne. Grunow H.). Франц. пат. 1085229, 28.01.55 [Oléagineux, 1955, **10**, № 4, 292 (франц.)]

Патентуются смеси, содержащие продукты конденсации альбумина с жирными к-тами и продукты конденсации жирных к-т, спиртов и алкилфенолов с окисью этилена, и метод их получения. Е. К.

34640 П. Кожеподобный материал из полиэфирполиамидов и способ его получения. Джейн, Кропа, Дей (Leather-like polyester-polyamides and process of preparing same. Jayne Davis W., Jr, Kropa Edward L., Day Harold M.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 508313, 21.12.54

Патентуется кожеподобный материал, состоящий из полиэфира-полиамида, и способ его получения, отличающийся тем, что нагревают первичный незамещ. насыщ. нормальный моноалкилоламин (напр. моноэтаноламин) и насыщ. незамещ. алифатич. двуосновную к-ту (напр., себациновую), не образующую ангидрид при нагревании. Продукт р-ции нагревают с трикарбаллиловой к-той. Указанные реагенты берут в молярном соотношении 1 : 0,85 : 0,1. Полученный продукт нагревают до получения жесткого кожеподобного материала. И. Э.

34641 П. Искусственная кожа. Радингер (Synthetic sheet leather. Radinger E. J.) [Thames Industries, Ltd]. Англ. пат. 714583, 1.09.54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, № 12, 535 (англ.)]

Доп. к англ. пат. 712812 (РЖХим, 1955, 56716). Улучшение способа произ-ва заменителя кожи, описанного в основном патенте, состоит в применении водн. р-ра аммиака с конц-ией <15%, но ⩾5% от веса каучукового латекса. Уменьшение сопротивления раздиранию материала устраняется применением в качестве наполнителя волокон хромовых кож. И. Э.

См. также: 32649, 32653

ПРОЧИЕ ПРОИЗВОДСТВА

34642. Производство карбида кремния во Франции. Севен (La fabrication du carbure de silicium en France. Sevin R.), J. four. électr. et inds électrochim., 1955, **64**, № 2, 55—56 (франц.)

Даны физ. и хим. свойства карбида Si и его технич. применение в качестве образивного и высокоогнеупорного материала. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 5691. Ю. М.

34643 К. Люминесцентные материалы в электротехнике, их производство, свойства и применение. Справочник для специалистов химической, вакуумной и световой техники, конструкторов и плановиков производства и исследователей. Эспе (Luminiscenční látky v elektrotechnice. Výroba vlastnosti o použití. Příručka pro odborníky chem., vakuove a světelné techniky, konstruktéry a plánovače z výroby, pracovniky z vyzkumu. Espe Werner. Praha, SNTL, 1954, 253, [2] str., il., 23.80 Kčs) (чеш.)

34644 П. Катализатор из геля кремнезема, содержащего окись магния (Catalyseur a gel de silice contenant de la magnésie) [Co. Francaise des Procédés Houdry]. Франц. пат. 1041042, 20.10.53 [Chimie et industrie, 1954, **71**, № 1, 112 (франц.)]

Смешивают тонкоизмельченный каолин с гелем SiO_2 и $Mg(OH)_2$ и обрабатывают смесь водн. р-ром соли Mg. М. Г.

34645 П. Метод приготовления никелевых, кобальтовых и медных катализаторов на носителе. Фарроу (Method of preparation of supported nickel, cobalt, or copper catalysts. Farrow Howard L.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2696475, 7.12.54

Пористый носитель (ПН) пропитывают р-ром комплексного аммиаката металла (Ni, CO или Cu), удаляют избыток этого р-ра и обрабатывают ПН CO_2 (газом), (чтобы в присутствии воды осадить карбонат этого металла). Полученный продукт сушат при 65—95°, нагревают (в отсутствие газа-восстановителя) до 250—350° для перевода карбоната в окись, а затем при 300—500° нагревают в атмосфере газа-восстановителя для получения каталитически активного металла. В. Ш.

34646 П. Способ регенерации контактного материала. Мак-Оми (Process for the regeneration of contact materials. McOmie Rulon W.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 498477, 15.12.53

Усовершенствование регенерации катализатора (К) выжиганием углеродистых отложений при помощи O_2-содержащего газа заключается в том, что пылевидный К, разделенный в зоне регенерации на плотную и псевдоожиженную фазы, подвергают частичному охлаждению (для предохранения от перегрева), при этом охлаждается только псевдоожиженная часть К не изменяя т-ру основной (плотной) части. Это достигается введением над поверхностью раздела двух фаз определенного кол-ва псевдоожиженного К, охлажденного в холодильнике газом с малым содерж. O_2. Н. П.

34647 П. Кремнеземно-глиноземные пульпы (Silica alumina slurries) [American Cyanamid Co.]. Австрал. пат. 162939, 2.06.55

SiO_2-Al_2O_3-пульпу (для последующего приготовления гелеобразного катализатора) получают р-цией к-ты с алюминатом щел. металла в присутствии гидрогеля SiO_2 в виде водн. суспензии. При этом $Al(OH)_3$ осаждается на гидрогеле SiO_2. Кол-во к-ты должно быть достаточным для нейтр-ции всего алюмината. В. Ш.

34648 П. Процесс регулирования размеров пор. Планк, Лукасевич, Дрейк (Process for controlling pore size. Plank Charles J., Lukasiewicz Sigmund J., Drake Leonard C.) [Socony-Vacuum Oil Co., Inc.]. Пат. США 2698305, 28.12.54

Для изменения размера пор материала, содержащего пористые гидроокиси, без существенного изменения его плотности сухие пористые гидроокиси обрабатывают с водяным паром при 205—480° и давл. 7—210 *ат* в течение 0,25—6 час. В. Ш.

34649 П. Усовершенствование процессов получения люминесцентного состава (Perfectionnements aux procédés de fabrication d'une matiere luminescente) [Soc. An. pour les Applications de l'Electricité et des Gas Rares, Ets Glaude-Paz & Silva]. Франц. пат. 1083543, 10.01.55 [Teintex, 1955, **20**, № 7, 575 (франц.)]

В-ва, из которых образуется основа люминесцентного состава (кремнезем, карбонаты щел.-зем. металлов Li_2CO_3), смешивают и прокаливают до введения в-в, вызывающих люминесценцию. Перед прокаливанием к в-вам, образующим основу, прибавляют жидкость (напр. H_2O), в которой растворим, не менее чем один из компонентов смеси. Ю. М.

34650 П. Получение нерасслаивающейся смеси люминесцентных веществ. Вакенхут (Herstellung sich nicht entmischender Leuchtstoffgemenge. Wakenhut Alfred) [Riedel-de-Haën A.-G.]. Пат. ФРГ 875979, 7.05.53 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 24, 5405 (нем.)]

Смесь люминесцентных в-в (подлежащая обработке) перемешивается с небольшим кол-вом р-ра жидкого стекла (220 *см*³ водн. р-ра K_2SiO_3 с уд. в. 1,2 на 6800 *г* смеси) и высушивается при повышенной т-ре. Далее смесь промывается водой до удаления щелочи и снова высушивается. А. М.

34651 П. Материал, абсорбирующий газ (Gas absorbent material) [Societe Anonyme Pour Les Applications De L'Electricite Et Des Gaz Rares — Establissements Claude-Paz and Silva]. Инд. пат. 47361, 05.53 [J. Scient. and Industr. Res., 1953, 12A, № 7, 360 (англ.)]

Материал состоит из металла (Ta или Zr), который покрыт веществом, препятствующим эмиссии. Ж. К.

34652 П. Катод и способ его изготовления. Винтер (Kathode und Verfahren zu deren Herstellung. Winter Ernö) [Egyesült Izzòlampa és Villamossagi Részvénytársaság]. Австр. пат. 180997, 10.02.55 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 6, 3696 (англ.)]

Разрядная трубка имеет Ni-контейнер, содержащий в качестве активного в-ва щел. металл с атомным весом большим, чем у К (напр. Rb или Cs) и восстановитель. Контейнер закрывается пористым материалом из W. Предварительно окисляют пористый W-материал нагреванием при 600—800° в атмосфере N_2, содержащего $<1\%$ O_2. При этом образуются главным образом W_2O_5 и синие окислы W. Между поверхностью пористого W-материала и активным металлом внутри контейнера помещаются окислы активного металла и окислы W. При нагревании всей системы катод—контейнер активный металл проникает внутрь пористого W-материала; восстанавливаются окислы W, а также частично окислы самого активного металла. В. Ш.

34653 П. Регенерация катионообменных материалов, использованных для производства гидрозолей двуокиси кремния (Revivifying cation exchange materials used in the production of silica hydrosols) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 708875, 12.05.54 [Chem. Zbl., 1935, **126**, № 10, 2274 (нем.)]

Катионообменные материалы обрабатывают при 27—83° 5—15%-ным р-ром щелочи или NH_4OH из расчета 1—2 ч. р-ра на 1 ч. катионообменного материала с последующей регенерацией к-той. М. Г.

34654 П. Средство для упрочнения грунта. Олберри, Хокинс (Bodenverfestigungsmittel. Allberry Edward Cecil, Hawkins Stanley Wallace) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Пат. ФРГ 907640, 29.03.54 (Chem. Zbl., 1954, **125**, № 49, 11281 (нем.)]

К тяжелым глинистым почвам добавляют один или несколько полиметиновых красителей, имеющих общую ф-лу $[ArNH{\cdot}CH{=}CHCH{=}C(OH)CH{=}NHAr]^{+}X^{-}$, где X — анион сильной к-ты, Ar — ароматич. остаток, свободный от сульфогрупп, в кол-ве 0,005—0,3%. Добавки могут содержать $CaCl_2$ 0,1—1 вес.%. В этом случае предотвращена возможность вымывания $CaCl_2$ дождем. З. М.

См. также: Переработка продуктов атомного распада 31882, 41883. Катализаторы 32038, 32041, 33457, 33498, 33687, 33688

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

34655. **Исследования в области коррозии. Бернхард** (Korrosionsforschung. Bernhard Paul), Techn. Rundschau, 1955, **47**, № 44, 1—3,5 (нем.)

Популярное изложение электрохим. теории коррозии металлов, принципов защиты и некоторых методов коррозионных испытаний. А. Ш.

34656. **Об антикоррозионной защите корабельной обшивки.**—(船殻防蝕について), 船の科學, Фунэ-но кагаку, 1955, **8**, № 10, 86—88 (япон.)

34657. **Защита стали от почвенной коррозии. Трегорд** (Korrosionsskydd för stål i jord. Trägårdh Kurt Fr.), Tekn. tidskr., 1955, **85**, № 46, 1025—1030 (швед.)

34658. **Сборник статей по вопросу коррозии инструментов. 1. Научные основы коррозии. Эванс. 2. Конструкция инструментов. Выбор материала для инструментов. Уолфорд. 3. Изготовление инструментов. Болс. 4. Применение инструментов. Ламонд** (Symposium on the corrosion of instruments I. Scientific basis of corrosion. Evans Ulick R. 2. Design of instruments. Selection of materials for aircraft instruments. Walford J. G. 3. Manufacture of instruments. Balls B. W. 4. Applications of instruments. Lamond C.), Trans. Soc. Instrum. Technol., 1955, **7**, № 3, 123—124, 124—127, 127—129, 129—132, discuss. 133—135 (англ.)

34659. **Проблема коррозии в США. Ла-Ке** (Attention to corrosion in the U. S. A. LaQue F. L.), Chemistry and Industry, 1955, № 33, 1016—1025 (англ.)

В США существует объединенный коррозионный комитет, который поддерживает связь с иностранными технич. организациями. Значительное внимание вопросам коррозии уделяют также такие организации, как Электрохим. общество, ин-т нефти, Национальная ассоциация инженеров-коррозионистов и др. Последняя насчитывает свыше 4000 членов. Она издает журнал «Corrosion» и годичные библиографич. обзоры опубликованной литературы по вопросам коррозии. Ассоциация объединяет 6 окружных организаций, в состав которых входят 43 местных секции. Ассоциация ежегодно созывает конференцию по проблемам коррозии, организует выставки новейших материалов, приспособлений и приборов, применяющихся для борьбы с коррозией, а также материалов для покрытий. Ассоциация имеет комитет по распространению знаний в области коррозии, организующий в различных ин-тах соответствующие курсы. Помимо этого, имеется ряд государственных организаций, занимающихся также вопросами коррозии (вооруженные силы, военно-морской флот и Комиссии по атомной энергии). Приводится перечень крупных вопросов, которыми занимаются морской и воздушный флоты и артиллерийское управление. Ряд высших учебных заведений США проводит большие коррозионные исследования. В национальной Академии Наук существует совещательный коррозионный комитет по исследованиям. Много работают над коррозионными проблемами и частные предприятия. И. Л.

34660. **Необратимые потенциалы и коррозионная устойчивость металлов. Шаталов А. Я.,** Тр. Ин-та физ. химии АН СССР, 1955, № 5, 237—266

Рассмотрено влияние pH на необратимые потенциалы *E* и скорость коррозии *v* Ag, Cu, Mg, Zn, Cd, Al, Sn, Pb, Ti, Bi, Ta, Mo, W, Mn, Fe, Pt в буферных р-рах Бриттона ($H_3PO_4 + CH_3COOH + H_3BO_3 + xNaOH$) с различными добавками Cl-ионов (от 0,0 до 1,0 н.) и в смесях типа Hx + Na x; NaOH + Na x с постоянной конц-ией аниона x = cl′, SO_4'', NO_3'. Установлены типичные формы кривых *E* — pH и *v* — pH, соответственно которым металлы разделены на 6 не совпадающих между собою групп следующим образом. Классификации металлов по форме кривых *E* — pH: 1) Pt, Ta, Ti, Ag, Bi, Mo W; 2) Cu; 3) Al, Sn, Pb; 4) Zn, Cd; 5) Mg, Mn; 6) Fe. Классификация металлов по форме кривых *v* — pH: 1) W, Mo, Ta; 2) Ag, Pt, Ti; 3) Cd; 4) Cu, Zn, Al, Sn. Pb, Bi; 5) Mg, Mn; 6) Fe. Выведено 8 типов схематич. поляризационных диаграмм, поясняющих различные случаи влияния pH на *E* и *v*. Для некоторых металлов проведен расчет степени торможения анодного процесса (т. е. отношения $\Delta E_a/\Delta E_k$ между анодной к катодной поляризацией) и сделан вывод о наличии обратного соотношения между кривыми *v* — pH и $\Delta E_a/\Delta E_k$ — pH. А. Ш.

34661. **Необратимые электродные потенциалы в окислительных средах. Акимов Г. В., Дерягина О. Г.,** Тр. Ин-та физ. химии АН СССР, 1955, вып. 5, 5—31

Изучены электродные потенциалы *E* химически чистых Al, Fe, Zn, Cd, Cu, Pb и сплавов Al + 2% Fe, Zn + 2% Fe, Cd + 0,5% Cu, Pb + 0,5% Ag, чугун + + 0,5% Au, Cu + 0,5% Au в 4 окислительных средах: I. 3н. HCl (к-та) + 0,3 M H_2O_2 II. 3н. HCl (к-та) + 2н. KNO_3; III 3% NaCl + 0,3 M H_2O_2. IV 10% $(NH_4)_2S_2O_8$. Одновременно велись наблюдения за скоростью коррозии *v* и микроструктурой металлов до и после коррозии. Исследования показали, что введение в р-р HCl или NaCl окислителя у чистых металлов и их сплавов приводило к сдвигу *E* на 0,1 ∼ 0,3 *в* и более (исключая Al). В р-рах II и IV чистые металлы обладали практически постоянным *E*, у сплавов *E* со временем возрастали. *E* Al и его сплавов в р-рах IV сильно положительны и мало воспроизводимы. Выведены 4 различные случая влияния окислителя на *E* и *v*. 1) *E* и *v* при введении окислителя возрастают (Fe, чугун, Cd, Cd = Cu, Cu = Au, в I, Pb и Pb = Ag в **I** и **II**); 2) *E* возрастает, *v* постоянно (Al = Cu в **II**, Zn = Fe в **I**); 3) *E* постоянно, *v* возрастает (Al, Al = Fe, Al = Cu в **I**), Fe в **II**); 4) *E* и *v* не изменялись от введения окислителя (чугун в **II**). В неокисляющих средах (HCl к-та) введение небольших кол-в примесей в чистый металл не изменяет *E*. В окислительных средах наблюдались 3 различных случая. 1. *E* чистого металла и сплава различны, причем: а) *E* при введении катодной примеси возрастает, *v* остается постоянным вследствие увеличения анодной поляризации (Al = Cu, Pb = Ag в I и III, Cu = Au в I, Cd = Cu в II); б) *E* и *v* возрастают, когда анодная поляризация при введении примеси не увеличивается. 2. Начальные *E* металла и сплава близки, но со временем *E* сплава возрастает, *E* металла сохраняет прежнее значение. Такое поведение характерно для всех исследованных металлов (исключая Pb = Ag) в р-ре IV. 3. У Fe и чугуна, Pb, Pb = Ag в р-ре II и некоторых других случаях *E* металла и его сплава в окислительной среде не отличаются между собой. При коррозии Fe и чугуна в р-ре II, несмотря на присутствие окислителя в высокой конц-ии, коррозия идет с водородной деполяризацией, а *v* не возрастает; последнее вызвано тем, что потенциал разряда H-ионов меньше потенциала окислительно-восстановительной р-ции р-ра. А. Ш.

34662. **Защита нержавеющих сталей от коррозии анодной поляризацией. Томашов Н. Д., Чернова Г. П.,** Докл. АН СССР, 1955, **104**, № 1, 104—107

Изучение поведения нержавеющей стали 1Х18Н9 при анодной поляризации в р-рах H_2SO_4 показало, что при значениях потенциалов от —0,15 до —0,10 *в* происхо-

дит анодное растворение стали в активном состоянии с переходом в р-р ионов с более низкой валентностью (Fe^{2+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}). При значениях потенциалов от —0,1 до +1,2 нержавеющая сталь находится в пассивном состоянии. При потенциале +1,3 в имеет место растворение стали в виде ионов высшей валентности, причем процессы саморастворения почти полностью отсутствуют. Дальнейшее увеличение плотности тока приводит ко второму скачкообразному изменению потенциала до значения +1,8 *в*, при котором идет процесс выделения кислорода; растворение стали при этом не прекращается. При анодной поляризации стали в активном состоянии ее растворение происходит главным образом за счет процессов саморастворения. Для осуществления анодной электрохим. защиты нержавеющей Cr-Ni-стали в р-рах H_2SO_4 следует поддерживать ее потенциал при значениях от +0,5 до +1,0 *в*. Опасаться смещения потенциала до более положительных значений при анодной защите не следует, так как для такой защиты требуются очень малые плотности тока (0,01—0,1 *а/м²*) и скорость растворения стали будет незначительна. И. Л.

34663. Исследование электрохимической коррозии магния. Томашов Н. Д., Комиссарова В. С., Тимонова М. А., Тр. Ин-та физ. химии АН СССР, 1955, вып. 5, 172—197

Исследовано коррозионное поведение чистого Mg (99,96%), технич. Mg (99,7%) и сплавов МЛ-4 и МЛ-5 в р-ре 0,5% NaCl, чистом и буферированном продуктами коррозии Mg до стационарного значения pH 10,2. Расположенные по убыванию скорости коррозии *v* в 0,5% NaCl исследовавшиеся металлы дают такой ряд: технич. Mg; чистый Mg; сплав МЛ-5; сплав МЛ-4, причем *v* технич. Mg в условиях анодной поляризации пропорциальна *D* в интервале 0,2—50,0 *ма/см²*. Этот отрицательный разностный эффект обусловлен, по мнению авторов, более интенсивным внедрением Cl′ в окисную пленку и ее разрушением при анодной поляризации электрода. При объяснении линейной зависимости между *v* и *D* авторы исходят из предположения об электрохим. механизме явления отрицательного разностного эффекта, согласно которому катодными участками являются части поверхности Mg, непосредственно примыкающие к анодным граням. Площадь активной анодной поверхности пропорциональна *D*, эффективность катода будет тоже прямо пропорциональной наложенной *D*. Было исследовано влияние *D* и времени *t* на число *Z*, площадь сечения *F*, глубину *l* и конфигурацию коррозионных очагов в опытах, проведенных при постоянной *D*, разное время и при постоянстве кол-ва пропущенного электричества *Q*. Если *D* поддерживается постоянной, число очагов *Z* длительное время не изменяется, а их рост в одинаковой мере происходит как в глубину, так и по периферии. Полагая, что коррозионный очаг имеет вид полусферы, авторы приходят к выводу о пропорциональности между *l* и $t^{1/3}$ и соответственно между *F* и $t^{2/3}$. В связи с этим рассматривается вопрос о причинах постоянства *v* во времени, между тем как общая поверхность корродирующего Mg непрерывно растет. По мнению авторов, однако, истинная анодная поверхность не зависит от увеличения общей поверхности коррозионных очагов и пропорциональна величине *D*, отнесенной к габаритной поверхности анода. При увеличении *D* (в опытах с постоянным *Q*) число *Z* растет в начале пропорционально lg *D* (до *D* 10—20 *ма/см²*), но при бóльших *D* это число возрастает быстрее, вследствие чего местная очаговая коррозия все более приближается к равномерной. А. Ш.

34664. К вопросу о механизме атмосферной коррозии. Левин А. И., Помосов А. В., Колеватова В. С., Гуревич И. Е., Ушке Е. А., Рогаткина Н. Т. В сб.: Коррозия металлопокрытия. (Вып. 43) Москва — Свердловск, Машгиз, 1953, 132—137

Гидрофобизированные порошки (ГП) Cu в газовой среде H_2S, HCl, CO_2 и NH_3 значительно меньше корродируют, чем обычные порошки. Относительно большая величина коррозии (К) обычной порошкообразной Cu по сравнению с ГП Cu в атмосфере сухого H_2S объясняется тем, что газу, чтобы вступить в контакт с металлом, необходимо преодолеть сопротивление гидрофобизирующей пленки, тогда как у обычного порошка, а не в случае ГП, воздействию газа доступна вся поверхность частиц. Кроме того, образующаяся в результате взаимодействия H_2S с металлом H_2O адсорбируется на обычном порошке и таким образом способствует развитию наряду с хим. также и элетрохим. К. Для ГП адсорбция H_2O исключена. В случае насыщения реакционного пространства парами H_2O эти явления проявляются в еще большей степени. В этих условиях пленка влаги на обычной порошковой Cu создается еще и вследствие адсорбции и капиллярной конденсации. Повышение конц. H_2S увеличивает К как ГП, так и не ГП Cu. Меньшая величина К порошкообразной Cu в HCl (газ), насыщ. парами H_2O, по сравнению с сухим HCl вызвана понижением конц. HCl за счет поглощения его водой. Наличие К у ГП Cu приводит к выводу, что атмосферная коррозия имеет место и в отсутствие пленки влаги на поверхности металла. Н. И.

34665. Исследование коррозии цинка вследствие дифференциальной аэрации. Бьянки (La corrosione per aerazione differenziale Richerche sullo zinko. Bianchi G.), Metallurgia ital., 1953, 45, № 9, 323—327 (итал.)

34666. Коррозионное растрескивание закаливающихся нержавеющих сталей. Блум (Stress corrosion cracking of hardenable stainless steels. Bloom F. K.), Corrosion, 1955, 11, № 8, 39—49 (англ.)

Склонность 14 различных марок нержавеющих сталей к коррозионному растрескиванию (КР) была определена в р-ре, содержащем 0,5% CH_3COOH и периодически насыщавшемся H_2S, а также в 0,5%-ной CH_3COOH+6% NaCl. В мартенситных нержавеющих сталях эта склонность была обнаружена. Наиболее опасными в этом отношении являются коррозионные среды, способствующие водородной хрупкости. В р-ре $CH_3COOH+H_2S$ КР наблюдалось при твердости, начиная с H_{Rc}-24; в морской атмосфере при H_{Rc}-40 и выше; в промышленной атмосфере при H_{Rc}-45 и выше. В сталях 17-4 и 17-7 КР наблюдалось, если они подвергались старению, приводившему к максим. твердости. Увеличение продолжительности старения устраняло склонность к КР. Для весьма агрессивных условий рекомендуется старение этих сталей при 620° до H_{Rc}-30. Хорошей стойкостью обладает сталь марки 422 (0,2% C, 13% Cr, 1% Mo, 1% W, 0,25% V). В сильно нагартованных аустенитных сталях 18-9 и 18-12, а также в стали 17-10, подвергавшейся старению, КР отмечено только в р-ре $CH_3COOH+H_2S$+NaCl. В этих случаях трещины имели транскристаллитный характер. Внутренние напряжения, образующиеся в результате закалки, могут оказаться достаточными, чтобы вызвать в закаливающихся нержавеющих сталях КР. Закалка с самоотпуском способствует уменьшению внутренних напряжений. Отпуск стали с 12% Cr, закаленной в масле, при 540° снижает остаточные напряжения, благодаря чему склонность к КР ликвидируется. Высказано предположение, что КР закаливающихся сталей ускоряется водородом, выделяющимся в процессе коррозии коррозионной среды и адсорбируемом сталью. И. Л.

34667. Коррозионная стойкость магниевых сплавов в напряженном состоянии. (Stress-corrosion resis-

tance of magnesium alloys.—), Corros. Prevent. and Control, 1955, 2, № 9, 53—55 (англ.)

Проведенные Национальным бюро стандартов США исследования по изучению коррозионной стойкости, нашедших широкое применение Mg-сплавов, состава (в %): ZK=60, Zn 5,7, Mn 0,07 и Zr 0,6; M_1, Mn—1,5 $AZ_{31}X$ Al 3, Zn 1, Mn 0,3, $AZ_{51}X$ Al5, Zn 1; $AZ_{61}X$ Al 6,5, Zn 0,7, Mn 0,2; AZ80X Al 8,5, Zn 0,5, Mn 0,2 и сплав $AZ_{31}X$, плакированный сплавом M_1, в условиях городской и морской атмосферы, а также в р-ре $NaCl+K_2CrO_4$ и при переменном погружении в р-ре NaCl, показали, что склонность Mg-сплавов в напряженном состоянии к коррозии в атмосферных условиях увеличивается с повышением содержания Al вплоть до 6,5%. Наиболее высокая стойкость против коррозии в напряженном состоянии отмечена у сплава $AZ_{31}X$, плакированного сплавом M_1. Из неплакированных материалов наилучшей стойкостью в этих условиях обладают сплавы M_1 и ZK-60. Термич. обработка прутков из сплава $AZ_{80}X$ улучшает его стойкость против коррозии в напряженном состоянии. Коррозия не напряженных Mg-сплавов в атмосфере города невелика. И. Л.

34668. **Практическое решение пяти общих проблем коррозии.**—(Practical solutions to five common corros on problems.—), Petrol. Process., 1953, 8, № 9, 1332—1335 (англ.)

Проблемы коррозии оброрудования в нефтяной промсти и их решение. М. М

34669. **Коррозия аппаратуры, применяемой в молочной промышленности.** Курпиш (Korozja aparatury mleczarskiej. Karpisz Wiktor), Przegl. mleczarski, 1955, 3, № 11, 17—19 (польск.)

Общие вопросы коррозии металлич. частей аппаратуры и способов определения ее величины. В. Л.

34670. **О коррозии паровых котлов высокого давления.** Малина (O korosi vodniho traktu vysokotlakových parnich kotlů. Malina E.), Energetika, 1955, 5, № 1, 5—11 (чеш.)

Рассмотрены основные причины коррозии паровых котлов высокого давления. Большое значение имеет состав воды, а также параметры котла. Чем больше опасность перегрева, тем быстрее возникает и интенсивнее протекает коррозия. Установлено, что при т-рах >200° и конц-иях щелочи >3% процесс коррозии протекает по ур-нию: $3Fe+nNaOH+4H_2O\rightarrow Fe_3O_4+ +nNaOH+4H_2$. При т-рах 360° коррозия вызывается водяным паром и протекает согласно схеме: $3Fe+ +4H_2O\rightarrow Fe_3O_4+4H_2$. При щел. коррозии продукты коррозии рыхлые, пористые, иногда порошкообразные, основной материал обезуглерожен с поверхности, разрушения носят межкристаллитный характер; при коррозии водяным паром продукты коррозии чешуйчатые, различной толщины. З. Б.

34671. **Сульфатная коррозия и меры борьбы с ней.** Дуров С. Л., В сб.: Подготовка воды для питания котлов паровозов. М., Трансжелдориздат, 1955, 74—81

Наблюдение за работой паровозных котлов показало, что интенсивная коррозия (К), вопреки распространенному мнению о появлении ее из-за хлоридов, возникает при повышенном содержании сульфатов в питательной воде. Ион сульфата, как показали опыты, уплотняя окислы железа при наличии в воде кислорода, превращает их в плотную магнитную закись — окись. При этом К концентрируется на еще не покрытых пленкой поверхностях, на которых скорость К возрастает с возникновением даже сквозных отверстий. Недостаток кислорода приводит к образованию рыхлой закиси железа, под которой также образуются свищи, ибо она неплотно пристает к металлу и не может защитить его от К. В этом же направлении действует и рыхлая накипь, под которой может из-за перегрева идти непосредственное окисление железа паром. Для предотвращения К следует изыскивать источники водоснабжения с малой конц-ией сульфатов и устранять загрязнение их шахтной водой, соблюдать правильный режим внутрикотловой обработки воды и не допускать накипеобразования. Г. К.

34672. **О коррозии порошкообразной меди.** Левин А. И., Помосов А. В., Колеватова В. С., Гуревич И. Е., Укше Е. А., Рогаткина Н. Т., В сб. Коррозия и металлопокрытия, вып. 43, Москва—Свердловск, Машгиз, 1953, 118—127

Указывается, что коррозия (К) порошкообразной (П) Cu в атмосфере лабор. воздуха увеличивается со временем. Ежемесячный прирост веса порошка в пересчете на Cu_2O составляет 0,12% веса П Cu. Атмосферная К П Cu с ростом т-ры непрерывно растет. Отсутствие максимума на кривой К—$t°$ в интервале т-р от 20 до 80° указывает на устойчивость водн. пленки на частицах Cu в отличие от компактного металла. К П Cu в газообразных NH_3, SO_2 и CO_2 увеличивается во времени. Насыщение коррозионного пространства парами воды резко увеличивает К; это объясняется тем, что реакционные газы, соли, оставшиеся от промывных вод, и кислород воздуха, растворяясь в тонкой пленке влаги, образуют агрессивную коррозионную среду. В атмосфере сухого HCl при 60° имеется максимум К, который объясняется тем, что HCl (газ), благодаря хорошей рстворимости в H_2O (1 : 400), образует в пленке влаги достаточно конц. р-р HCl (к-та), который реагирует с Cu с образованием комплексных соединений. Так как по мере течения К процесса расход HCl (к-та) не пополняется, то устраняются условия дальнейшего образования комплексных соединений. Н. И.

34673. **Коррозия трубок испарителей.** Кац (A bepárolócsövek korróziója. Katz W.), Cukoripar, 1955, 3, № 12, 246—251 (венг.)

34674. **Коррозия арматуры в бетоне с добавками солей.** Миронов С. А., Крылов Б. А., Бетон и железобетон, 1955, № 8, 271—274

Изучались условия, благоприятствующие возникновению коррозии арматурной стали в бетонах с добавками солей $CaCl_2$ и NaCl. Установлена зависимость скорости электрохим. коррозии, протекающей в бетоне, от степени доступа воздуха (кислорода) к арматуре, от плотности бетона в конструкциях, от толщины защитного слоя и от условий твердения бетона. Подтверждается полное отсутствие коррозии арматуры в достаточно плотных бетонах, при твердении последних в воде (без доступа воздуха) или в воздушно-сухих условиях при относительной влажности воздуха не более 60%; устанавливается склонность арматуры к коррозии при наличии раковин в бетоне или при твердении его в воздушных условиях с переменной влажностью. Для железобетонных конструкций рекомендуется изготовлять плотный бетон на портландцементе с В/Ц-0,4—0,6, но не на шлако-портландцементе, ввиду медленного твердения такого бетона на морозе и бо́льшей склонности к корозии арматуры в нем. Толщина защитного слоя арматуры должна быть не менее 2,5 *см* (при диаметре арматуры не менее 6 *мм*). В условиях, благоприятных для развития коррозии, следует применять низколегирванные, особенно хромистые стали. В случае применения обычной арматурной стали рекомендуется использовать замедлители коррозии. В тонкостенных и густоармированных конструкциях применение бетонов с добавками солей (особенно $CaCl_2$) не рекомендуется. П. Ф.

34675. **О коррозии золоченых гирь.** Крахмальникова Г. А., Тр. Всес. н-и. ин-та метрол., 1955, вып. 27, 42—46

Рассматривается коррозия золоченых гирь, возникающая при хранении их в деревянных или оклеенных

бархатом футлярах и на стеклянных подставках. Коррозионные испытания, проводившиеся в камере при относительной влажности 80—100%, показали, что по истечении 6 суток поверхность золоченых гирь покрывается сплошным белым налетом продуктов коррозии. Отмечается, что слой Au толщиной $\sim 1\ \mu$ не обеспечивает защиту гирь от коррозии. Вследствие капиллярной конденсации и образов. микрогальванич. пар на поверхности гирь протекают коррозионные процессы. Е. З.

34676. Проблемы коррозии при окраске и отделке текстильных товаров. Холл (Corrosion problems in dyeing and finishing works. Hall A. J.), Corros. Technol., 1955, **2**, № 10, 307—311 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 11733.

34677. Коррозия стали в сульфатном щелоке. Хегланн, Руалль (The corrosion of steel in white liquor. Haegland Børge, Roald Bernt Norsk skogind, 1955, **9**, № 10, 351—362, 364 (англ.; рез. норв.)

Проведенными исследованиями установлено, что скорость коррозии стали в сульфатном щелоке (СЩ) зависит от содержания в нем полисульфида Na. В процессе коррозии стали в СЩ ион-атом Fe переходит в р-р и осаждается в виде сульфида Fe, а эквивалентное кол-во ионов полисульфида одновременно восстанавливается в ионы сульфида. Кол-во полисульфида в СЩ определяется состоянием равновесия между ионами полисульфида, сульфида, сульфита и тиосульфата: $Na_2S_2O_3 + Na_2S \rightleftarrows Na_2SO_3 + Na_2S_2$. Агрессивность СЩ возрастает с увеличением конц-ии тиосульфата Na и сульфида Na. Она зависит также от содержания в СЩ NaOH, влияющего на конц-ию негидролизованного сульфида Na. Агрессивность СЩ уменьшается с возрастанием конц-ии сульфита Na. При высокой конц-ии полисульфидов с СЩ наблюдается пассивация стали и скорость коррозии стали уменьшается. М. К.

34678. Коррозия на заводах удобрений. Марлер (Fertiliser works structures. Marler W. C.), Chem. Trade J. and Chem. Engr., 1955, **136**, № 3535, 529—530 (англ.)

Обсуждаются проблемы коррозии и борьбы с ней на з-дах, производящих удобрения: применение для фундаментов цементов, стойких к разб. р-рам к-т и сульфатов; защита подземных стальных конструкций, Pb-труб и кабелей; материалы для коммуникаций промывных вод из скрубберов; защита зданий от коррозии. Е. В.

34679. Коррозия металлов в тропических условиях. Амблер, Бейн (Corrosion of metals in the tropics. Ambler H. R., Bain A. A. J.), J. Appl. Chem., 1955, **5**, № 9, 437—467 (англ.)

Изучение скорости коррозии (СК) стали, Al, латуни и Zn в Нигерии (для сравнения испытания проводились также в Англии, США и Австралии) показало, что СК в тропич. условиях не больше, чем в странах с умеренным климатом. Скорость атмосферной коррозии в очень сильной степени зависит от содержания в воздухе солей и может составить 1 *г/м²час*. В чистом воздухе даже при очень высокой влажности СК в 80 раз меньше. На скорость атмосферной коррозии сталей и Zn соли оказывают большее влияние, чем загрязнения от промышленных предприятий. СК сталей мало зависит от времени года и суток. Коррозия стали в воде в условиях приливов и отливов в два раза больше, чем при полном погружении, и может доходить до 1,5 *г/м²час*. Коррозия латуни в условиях приливов и отливов меньше, чем при полном погружении. И. Л.

34680. К изучению коррозии внутренних поверхностей консервных банок из белой жести. Диккинсон (Contribution a l'étude de la corrosion interne des boites de fer-blanc. Dickinson Denis), Rev. conserve France et Union franc., 1955, **10**, № 6, 57—63 (франц.)

Рассматриваются причины, вызывающие коррозию банок из нелакированной белой жести (Ж), в условиях воздействия фруктовых и овощных консервов с точки зрения электрохим. теории коррозии. Электролитич. белая Ж, отличающаяся большей пористостью и имеющая более тонкий слой Sn по сравнению с Ж, полученной горячим методом, не рекомендуется для изготовления консервных банок. Банки из холоднокатанной Ж по сравнению с банками из горячекатанной Ж отличаются повышенной коррозионной стойкостью. Анализ продуктов, хранившихся в банках в течение 2 лет., показал наличие Sn в сиропе, в самих фруктах и их косточках. Коррозия белой Ж зависит не только от вида консервированного фрукта, а также от места произрастания его и вида обработки (сульфирования и др.). Применение лакированной белой Ж исключает анодность Sn, и сплав Sn+Fe катоден по отношению к Fe, который заметно растворяется, особенно в зоне шва. Применение холоднокатанной стали для лакированных банок из белой Ж также имеет значительное преимущество перед горячекатанной. Я. М.

34681. Коррозия консервных банок из белой жести. Бертье, Курти (Sur la corrosion de quelques boites de conserves en fer blanc. Berthier Paulette, Courty Clément), Chimie et industrie, 1955, **74**, № 2, 248—250 (франц.)

Исследование коррозии банок из белой жести для абрикосовых консервов показало, что после 1 года хранения мякоти абрикосов при потерях в весе слоя Sn на дне и стенках в среднем до 40% состояние банок было очень хорошим, при средних потерях веса в пределах 72—89% наблюдались небольшие вздутия. В то же время банка, хранившаяся в продолжении двух лет, для которой были найдены средние потери веса для стенок 73—79% и для дна 40% оказалась продырявленной насквозь. Исследования показали, что в различных участках скорость коррозии весьма различна и продырявливание имело место тогда, когда точечная коррозия достигала 100% при сравнительно невысокой общей коррозии. Аналогичные результаты дало исследование банок, содержавших абрикосовый сироп и сок, причем наблюдалась также порча консервов. О. Б.

34682. Коррозионная стойкость алюминия в пищевых продуктах. Альтенполь (Korrosionsbeständigkeit des Aluminiums im Kontakt mit Lebensmitteln. Altenpohl D.), Verpackungsrundschau, 1955, № 10, 67—70 (нем.)

Использование Al-посуды в пищевой пром-сти обусловливается стойкостью его, нетоксичностью продуктов коррозии Al, а также тем, что Al в противоположность большинству тяжелых металлов не разлагает витаминов. Стойкость Al зависит от pH-среды, наличия солей к-т и ионов тяжелых металлов. Содержащиеся в пищевых продуктах сахар, пектин, протеин, желатин и т. д., являясь замедлителями коррозии, снижают активность среды. Хим. оксидирование не дает эффективной защиты, особенно для кислых сред. Анодирование, а также покрытие пластмассами, защищает Al в ряде агрессивных пищевых сред. Приводятся данные о стойкости Al-консервных банок в Норвегии, а также обзор стойкости окисных и лакокрасочных пленок и в пищевых продуктах. С. К.

34683. Коррозия алюминиевых холодильников в ванне для электроосаждения цинка. Левин А. И., Помосов А. В., Колеватова В. С., Гуревич И. Е., Укше Е. А., Рогачкина Н. Т. В сб.: Коррозия и металлопокрытия, вып. 43, Москва — Свердловск, Машгиз, 1953, 81—89

Коррозия (К) Al в электролите, содержащем 60 *г/л* $ZnSO_4$, 100 *г/л* H_2SO_4, усиливается в присутствии катионов Cu, Sb, As, Bi, Co, Pb. Наибольшие потери набл-

даются в присутствии анионов Cl и F. Изменение содержания H_2SO_4 от 100 до 140 *г/л* не влияет на К Al. Присутствие кремневой к-ты снижает К Al, однако в ее присутствии увеличивается агрессивность F. Электродный потенциал Al в электролите с добавкой F′ в первый момент более электроотрицателен, чем без добавки F′ в связи с разрушением естественной окисной пленки на Al. Анодное оксидирование Al в 20%-ной H_2SO_4 при D_a 2,5 *а/см²* в течение 5 мин. с последующей обработкой в р-ре $K_2Cr_2O_7$ хорошо защищает Al от К. Другие режимы анодного оксидирования, а также хим. оксидирование, дают меньшую защиту. Отмечено, что контакт Al-холодильника с анодом или близкое расположение его к катоду сильно увеличивает К. Контакт с катодом уменьшает К, так как образуется своеобразная электрохим. защита. Н. И.

34684. О влиянии солей аммония на коррозию порошкообразной меди. Левин А. И., Помосов А. В., Колеватова В. С., Гуревич И. Е., Укше Е. А., Рогаткина Н. Т. В сб.: Коррозия и металлопокрытия, вып. 43, Москва — Свердловск, Машгиз, 1953, 128—131

Коррозионное воздействие солей аммония в присутствии паров H_2O при 50° на порошкообразную Cu неодинаково и они образуют убывающий ряд по коррозионной активности: $(NH_4)_2CO_3$, $C_2H_3O_4NH_4$, NH_4Cl, NH_4J, NH_4Br, NH_4F, $(NH_4)_2HPO_4$, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$. Коррозия, вызываемая аммонийной солью, тем выше, чем ниже ее термич. стойкость. Летучесть к-ты, образующей анион соли, является основным фактором, определяющим степень коррозии порошкообразной Cu. С увеличением степени гидролиза соли ее агрессивное действие возрастает. Указывается, что гигроскопичность соли, растворимость паров к-т в адсорбционной пленке также должны влиять на ее коррозионное действие. Н. И.

34685. Контактная коррозия в корпусе самолета. Эйлеш (Galvanic corrosion becoming airframe woe. Alesch C. W.), SAE Journal, 1955, **63**, № 8, 111, 113 (англ.)

Указывается, что при нахождении самолета во влажном воздухе в корпусе вследствие сочетания разнородных металлов может иметь место контактная коррозия. Отмечается трудность защиты деталей с помощью катодной поляризации, красок и неметаллич. материалов. М. К.

34686. Обработка воды с целью уменьшения коррозии и образования накипи. Вёльдикке (Die Behandlung von korrodierendem und steinbildendem Wasser. Wöldicke Ernst), Sanit. Technik, 1955, **20**, № 11, 404—405 (нем.)

Рассматриваются следующие методы обработки воды, препятствующие коррозии, накипеобразованию и отложению солей на стенках котлов, резервуаров, аппаратуры и трубопроводов: хим. обработка воды гексаметафосфатами (препятствует образованию накипи при нагреве воды не свыше 80°); обработка не влияет на вкусовые качества воды, и применяемые соли не токсичны, однако, этот метод обработки не является достаточно надежным средством для защиты от коррозии; магнитно-химическая обработка воды с помощью воздействия магнитных полей препятствует выпадению растворенных в воде кристаллов и образованию накипи, но также не защищает от коррозионных разрушений; аналогичные результаты получаются при использовании для этой цели ультразвука; электрохим. обработка воды представляет собой метод катодной защиты, успешно применяемый в Дании, и, в последнее время, в Германии. Метод заключается в том, что вся металлич. аппаратура установки служит в качестве катода, а в качестве анода служит полоса из Al, который медленно растворяется в воде и образует $Al(OH)_3$. При коагулировании $Al(OH)_3$ обволакивает взвешенные в воде инородные частицы, которые в виде шлама оседают на дно, препятствуя тем самым образованию котельной накипи. Для последнего метода используется получаемый от сети трансформированный и выпрямленный постоянный ток низкого напряжения. П. Ф.

34687. Борьба с коррозией алюминиевых сплавов. Эрангель (Les alliages légers et la lutte contre la corrosion. Hérenguel Jean), Métaux (corros.-inds), 1955, **30**, № 361, 315—323 (франц.)

Рассмотрены виды механич. нагрузок, которым подвергаются Al-конструкции, действие хим. агентов, условия и методы коррозионных испытаний, существующие способы оценки коррозии, влияние состава Al-сплавов. Приведена сравнительная коррозионная стойкость Al и его сплавов и методы защиты их от коррозии. О. Б.

34688. Обработка и применение коррозионностойких хромоникелевых сталей. Визкелеть (Korrózióálló krómnikkel acélok megmunkàlàsa és hasznàlata. Vizkelety Kàlmàn), Gép, 1955, **7**, № 1, 1—9 (венг.)

Обзор. Рассматриваются физ., механич. и коррозионные свойства хромоникелевых нержавеющих сталей, а также их холодная и термич. обработка. И. Л.

34689. Химическая аппаратура из нержавеющей стали и уход за ней. Гиттон (Construction et entretien de l'appareillage chimique en aciers inoxydables 18/8. Guitton M.-L.), Usine nouvelle, 1955, juin, 45, 47, 49 (франц.)

Приведены общие сведения о межкристаллитной, точечной и местной коррозии; о принципах борьбы с коррозией (однородность материала, из которого изготовляется оборудование; отсутствие в конструкциях резких переходов, острых углов, малых радиусов закруглений; сохранение пассивности и целостности поверхности металла во время обработки) и об уходе за аппаратурой (чистка, промывка и пр.). Е. Х.

34690. Устойчивость сплавов Sn-Zn против коррозии.—(Résistance à la corrosion des revetements d'alliage etain-zinc.—), Galvano, 1953, **22**, № 202, 20—24 (итал.)

34691. Защита Mg-деталей автоклавов. Шихтель (Autoklavenbehandlung zur Erzeugung von Schutzschichten auf Magnesiumlegierungen. Schichtel G.), Metallurgie und Giessereitechnik, 1953, **3**, № 7, 281—286 (нем.)

34692. Современные представления о защите от коррозии Mg-сплавов. Хиггинс (Modern concepts in the protection of magnesium base alloys. Higgins W. F.), Light Metals, 1955, **18**, № 209, 264—266, 267 (англ.)

Рассматриваются вопросы предохранения Mg и его сплавов от коррозии в условиях произ-ва, хранения и эксплуатации. Э. С.

34693. Защита от коррозии магниевых сплавов. Ардуэн (Considérations sur la protection des alliages de magnésium. Hardouin Maurice), Métaux (corros.-inds), 1955, **30**, № 361, 340—346 (франц.)

Исследование влияния примесей (Fe, Ni, Cu, Al) на коррозию Mg-сплавов показало, что содержание Fe в Mg-сплавах не должно превышать 0,005%. Предлагаются различные методы защиты Mg-сплавов от коррозии (анодирование, окраска и подготовка их). О. Б.

34694. Методы защиты легких металлов от коррозии. Порро (Anti-corrosion advances in light metals. Porro Emo D.), Light Metal Age, 1954, **12**, № 7-8, 12—13, 29 (англ.)

34695. Важное значение коррозионностойких сплавов для совершенствования процесса травления.— (Corrosion resittant alloys play key part in pickling.—), Iron Age, 1955, **176**, № 1, 94—96 (англ.)

Современные ускоренные методы травления основаны на том, что металл обрабатывается травильными и другими р-рами по струевому методу, требующему применения насосов и другого оборудования из коррозионностойких сплавов. Благодаря применению этого способа травления резко сокращаются производственные площади для травильных установок, а качество травления улучшается. При изготовлении упомянутого коррозионностойкого оборудования нашли применение 3 литейных кислотостойких стали следующего состава (в %): 1-я — C⩽0,08, Mn⩽1,5, Si⩽2, Cr 18—21 и Ni 8—11; 2-я — C⩽0,08, Mn⩽1,5, Si⩽1,5, Cr 18—21, Ni 9—12, Mo 2—3; 3-я — C ⩽0,07, Mn⩽1,5, Si⩽1,5, Cr 18—22, Ni 21—31, Mo 1,75—2,5 и Cu⩾3,0. Приведено описание процессов травления ленты из латуни, хромистой стали и нержавеющей стали. И. Л.

34696. **Огневая очистка корродированных поверхностей. Зиппель** (Das Flammstrahlen. Sippell K. W.), Metalloberfläche, 1955, **9**, № 10, A147—A162 (нем.)

Описываются преимущества широко распространенного метода огневой очистки металлич. поверхностей, осуществляемого особыми конструкциями кислородацетиленовых горелок. Преимущество метода заключается в получении высококачественной очищ. от ржавчины старой краски и прочих загрязнений поверхности, с которой удаляются остатки продуктов коррозии; в неизменяемости поверхностного слоя металла при нагреве пламенем; в экономичности метода вследствие большей стойкости и долговечности последующих наносимых защитных покрытий и несложности рабочих установок и необходимой аппаратуры; в получении более чистой, сухой и несколько нагретой поверхности, обеспечивающей лучшую адгезию с новыми покрытиями (особенно с битумными); в устранении шума и пыли. Приводятся расчет стоимости подобной очистки и примеры эффективного применения этого метода в различных областях пром-сти. П. Ф.

34697. **Электролитическое снятие ржавчины. Кук, Прейсер, Милс** (Electrolytic descaling. An electrical method of rust removal from tanker ship compartments. Cook F. E., Preiser H. S., Mills J. F.), Corrosion, 1955, **11**, № 4, 31—51 (англ.) См. РЖХим, 1956, 8722.

34698. **Химическая полировка Al-изделий.**— (La lucidatura chimica dell'alluminio.—), Alluminio, 1954, **23**, № 6, 687—697 (итал.)

34699. **Гальванические покрытия для длительного хранения. Молер** (Electroplating for shelf life. Mohler J. B.), Metal Finishing, 1955, **53**, № 3, 64—67, 72 (англ.)

Для защиты стальных деталей от коррозии при хранении (X) в течение длительного времени рекомендуется электролитич. цинкование и лужение. Приведены графики зависимости необходимой толщины защитного слоя Sn и Zn от шероховатости поверхности основного металла и от продолжительности хранения. Толщина Sn-слоя сильно зависит от качества обработки поверхности металла и весьма мало от длительности X. Цинкование целесообразно при небольшом сроке X, так как толщина Zn-слоя пропорциональна продолжительности X. С. К.

34700. **Применение металлизационных покрытий для защиты оборудования теплоэлектростанций. Цанки** (Applicazioni della metallizzazione a spruzzo nelle centrali termiche. Zanchi Camillo), Termotecnica, 1955, **9**, № 11, 586—588 (итал.)

34701. **Защита от коррозии металлизацией. Шнейдер** (Metallisation for corrosion prevention. Schneider W.), S. Afric. Ind. and Trade, 1955, **51**, № 9, 76—77, 80, 81 (англ.)

Указывается, что комбинированная металлизация Zn и Al с дополнительными лакокрасочными или другими органич. покрытиями обеспечивает хорошую адгезию и стойкость защитного слоя. Способ имеет ряд преимуществ: металлизированный слой имеет бо́льшую толщину, чем при гальванич. покрытиях; возможно покрытие аппаратуры сложной конфигурации; наличие микропор в металлизированном слое (Zn или Al) способствует электрохим. защите основного металла (стали) от коррозии. С. К.

34702. **Покрытия на клапанах. Эдуардс** (Coated engine valves. General Motors' Aldip process. Edwards J. Anthony), Automob. Engr, 1955, **45**, № 10, 441—442 (англ.)

Выхлопные клапаны двигателей изготовляются из сплава «Сильхром XB», состава (в %): C 0,60—0,65, Mn 0,20—0,60, Si 1,25—2,75, Cr 19,00—23,00, Ni 1,00—2,00; для впускных клапанов применяют низколегированную сталь марки GM 8440 состава C 0,35—0,45; Mn 0,25—0,40, Si 3,60—4,20, Cr 1,85—2,50. Защита клапанов от газовой коррозии предусматривает нанесение Al в виде порошка с добавкой связующего, металлизацию Al, обрызгивание жидкостью, содержащей Al-порошок, и применение Al-прокладок. При горячем алюминировании головку клапана после обезжиривания в органич. р-рителе обрабатывают расплавленным флюсом при т-ре ≈165°, затем выдерживают в течение 5 сек. в расплавленном Al. Е. З.

34703. **Применение флюсов и экономичность горячего цинкования.**—(Techniques de fluxage et économies en galvanisation a chaud.—), Galvano, 1955, **24**, № 224, 27—28 (франц.)

Отмечается, что применение жидкого флюса в виде р-ра, состоящего из NH_4Cl и $ZnCl_2$ в соотношении 1 : 3 с органич. добавками, способствующими снижению поверхностного натяжения и образованию стабильной и однородной пленки над расплавленным Zn, снизило на 50—75% необходимое кол-во флюсов. Приводятся примеры, иллюстрирующие экономич. преимущество цинкования труб из ковкого чугуна с применением жидкого флюса. Я. М.

34704. **Защитное покрытие из нионеля. Часть 2. Френд** (Nionel reference sheet. Part 2. Friend W. Z.), Chem. Engng Progr., 1955, **51**, № 6, 296 (англ.)

Приводятся данные о коррозионной стойкости нионеля в различных средах (р-ры органич. и неорганич. соединений). Часть I см. РЖХим, 1956, 5752. М. М.

34705. **Химическое никелирование. Босдорф** (Electroless nickel plating and its applications. Bosdorf), Electroplat. and Metal Finishing, 1955, **8**, № 12, 415—417, 428 (англ.)

34706. **Предохранение от коррозии Al-изделий путем их оксидирования. Цанков** (Предпазване алуминиевите повърхности от корозия чрез оксидиране. Цанков Т.), Лека промишленост, 1954, **3**, № 10, 26 (болг.)

34707. **Фосфатирование металлов в промышленности. Кавана, Гибсон** (Phosphate coating of metal surfaces for industrial use. Cavanagh W. R., Gibson R. C.), Plating, 1955, **42**, № 6, 742—748 (англ.)

Краткий обзор по истории фосфатирования (Ф). Рассматриваются хим. и электрохим. процессы, протекающие при Ф, факторы, влияющие на структуру фосфатных покрытий, и коррозионная стойкость стали, подвергнутой различным видам Ф. Библ. 17 назв. Е. З.

34708. **Фосфатирование. Дрисдейл** (Phosphating. Drysdale R. F.), Trans. Inst. Metal Finish., 1953—1954, **30**, 124—139 (англ.) См. РЖХим, 1955, 57289.

34709. **«Alodine» — способ защиты легких металлов от коррозии. Поллак** (Alodine, ein wirksames Schutzverfahren für Leichtmetalle. Pollack A.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 10, 303—305 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор. Библ. 11 назв. М. М.

34710. **Обработка цинка хроматами. Условия обработки, содержание хрома в поверхностной пленке на цинке и хим. поведение соединений хрома. Сасаки, Кодзава, Аисаки** (亜鉛鍍金面のクロメート處理. 處理条件と生成皮膜中のクロム量及びその性質について. 佐々木熊三, 小澤昭彌,相崎耕一),電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc., Japan, 1954, **22**, № 9, 462—465 (япон.; рез. англ.)

Гальваническое Zn-покрытие обрабатывается р-ром H_2CrO_4 с целью увеличения блеска и коррозионной стойкости. Для определения оптимального состава р-ра и соответствующих условий обработки было исследовано содержание Cr в поверхностной пленке и блеск Zn-покрытия после отделки. Повидимому, чем выше содержание Cr в пленке, тем выше коррозионная стойкость Zn. Обнаружено, что добавка HNO_3 оказывает эффективное действие на увеличение содержание Cr в пленке. Рекомендуется электролит состава CrO_3 100—300 *г/л*, конц. H_2SO_4 5—25 *мл/л*, конц. HNO_3 2—3 *мл/л*, CH_3-COOH 1—3 *мл/л*. Время выдержки в р-ре 5—10 сек., т-ра 15—40°. Содержание Cr в пленке, полученной этим способом, равно 150—180 γ на 25 *см*^{2} поверхности. От общего содержания Cr в пленке 30—40% составляет Cr^{6+}, который может быть легко удален при обработке образцов в кипящей воде. Бо̀льшая часть Cr в пленке может быть растворена в 0,1 н. H_2SO_4 в течение 2 мин. После обработки образцов в указанной смеси применяется выдержка в р-ре соды в течение некоторого времени для того, чтобы удалить желтое потускнение на поверхности, но эта операция ведет к уменьшению содержания Cr в поверхностной пленке. П. Щ.

34711. **Смолы Эпикот и проблемы коррозии (1).**— (Epikote resins and corrosion problems (1).—), Corros. Prevent. and Control, 1955, **2**, № 11, 45—47 (англ.)

34712. **Пластизоли — пластичные дешевые защитные покрытия. Месерв** (Plastisols: versatile, low-cost protective coatings. Meserve D. R.), Iron Age, 1955, **176**, № 10, 77—79 (англ.)

Пластизоли (П) применяют в качестве покрытий для защиты от коррозии лопастей вентиляторов, дымоходов, стальных барабанов, хирургич. инструмента, самолетных и других деталей. П представляет собой дисперсию тонкоизмельченного порошка виниловой смолы в пластификаторе с добавкой небольших кол-в пигмента и стабилизатора. Толщина покрытий лежит в пределах ≈4,8—0,075 *мм* в зависимости от условий эксплуатации деталей. П наносят путем погружения, при помощи пистолета или в электростатич. поле. П устойчивы в р-рах щелочей, водн. р-рах солей, окислителей, восстановителей, спиртов и многих смачивающих добавок. Для получения пластичных беспористых пленок покрытые детали нагревают при т-ре оплавления П, равной ≈175—190°. Для улучшения адгезии П на защищаемые поверхности наносят грунт,сушку которого проводят при т-ре ≈150—175° в течение 15—12 мин. При покрытии в холодном р-ре П скорость погружения деталей, передвигающихся на конвейере, составляет 430—460 *мм/мин*. Е. З.

34713. **Битумы как антикоррозионные материалы. Белл, Уилдон** (Bitumen i the prevention and control of corrosion. Bell R. P., Wheeldon K. A.), Corros. prevent. and control., 1955, **2**, № 10, 30—34 (англ.)

Указывается на ценные свойства битумных защитных покрытий: низкая проницаемость для водных паров, нерастворимость в воде, хорошая атмосфероустойчивость и стойкость к к-там (кроме окислительных высокой конц-ии) и к щелочам низкой и средней конц-ии. Битумы наносят на поверхность в горячем виде или применяют в виде красок, которые представляют р-р асфальтового или натурального битума, или их смеси в петролейном эфире или другом р-рителе. Кол-во р-рителя варьирует от 35 до 55 вес. %. Применяются также битумные краски, модифицированные высыхающими маслами с добавкой ускорителя полимеризации. Пленки этих красок отличаются исключительной прочностью, блеском, атмосферостойкостью и повышенной стойкостью к высоким т-рам. Т. Ф.

34714. **Изолирующие материалы для трубопроводов. Пайер, Пайерова** (Isolační bandáže na pottubí. Payer A., Payerová V.), Paliva, 1955, **35**, № 10, 292—297 (чеш.; рез. русс., нем.)

Исследованы антикоррозионные свойства изолирующих материалов «Изопласт» (I) и «Денсо» (II) по сравнению с битумной изоляцией. Агрессивными средами служили HCl (к-та), NaOH и NaCl. Установлено, что ни **I**, ни **II** не могут в полной мере заменить битумную изоляцию, они пропускают воду, не обладают значительным тормозящим коррозию действием (особенно I) и разрушаются микроорганизмами. Экспериментально доказано, что эти недостатки можно устранить, пропитывая изоляционную ткань H_2CrO_4; полученный тип изоляции не уступает битумной, а иногда и превосходит ее. З. Б.

34715. **Изоляционные покрытия подземных трубопроводов. Фалецкий** (Pokrycia izolacyjne rurociagów podziemnych. Falecki Marian), Gaz, woda, techn. sanit., 1955, **29**, № 7, 246—248 (польск.)

Наряду с общеизвестными изоляционными материалами автор рекомендует применение для защиты от коррозии подземных трубопроводов производные каменноугольной смолы и пека, а также обмотку трубопроводов поливиниловыми и полиэтиленовыми пластмассами. В. Л.

34716. **Исследования защитных свойств окисных пленок на железе и возможности их применения в качестве грунта для лакокрасочных покрытий. Мейсвинкель, Зейль** (Untersuchungen über die Verwendbarkeit von Oxydschichten auf Eisen, als Schutz gegen Korrosion und als Haftunterlage für Farbanstriche. Meiswinkel H., Seul V.), Metalloberflache, 1955, **9**, № 11, 189 (A)—196 (A) (нем.)

Исследование свойств окисных пленок, образующихся на Fe при повышенных т-рах, в зависимости от метода прокатки, характера подготовки поверхности, величины зерна металла, состава газов и др. показало, что более качеств. и плотная пленка окалины получается: после травления в р-рах H_2SO_4, на мелкозернистом металле, при скорости протекания газа ~1,2 *м/сек* и в смеси CO_2—CO-газов при 650, 700 и 750° (толщина слоя окислов увеличивается с уменьшением содержания CO в газе). Толстые пленки плохо абсорбируют лакокрасочные покрытия (ЛП) и дают трещины при изгибе (проба Эриксона). Из исследованных газовых смесей на основе CO_2, CO, H_2O, O_2 и N_2 в смесях CO_2 — CO при определенном режиме процесса окисления могут быть получены тонкие пленки, годные в качестве подслоя под ЛП. В водн. р-рах хромовой к-ты (500—1000 *г/л*) образуются качеств. пленки, особенно на предварительно травленной поверхности. При комбинированной термич. обработке, химическом оксидировании и защите ЛП пленки обладают высокой защитной способностью В расплавленных солях (смеси Na_2SO_4 и KNO_3) при 500° в течение 10—30 сек. на металле образуется синеватая окисная пленка с низкими механич. свойст-

вами. При добавлении к указанным расплавам некоторых солей и повышении т-ры окисления до 900—950° возможно получение пленок, пригодных в качестве грунта под ЛП. С. К.

34717. Коррозионнозащитные краски, содержащие цинковую пыль. Эйнсберген (Zinkstaub-Kompounds. Eijnsbergen J. F. H. van), Werkstoffe und Korrosion, 1955, **6**, № 12, 571—575 (нем.; рез. англ., франц.)

34718. Защита конструкционной стали.—(Structural steel protection.—), Corros. Technol., 1955, **2**, № 6, 182—185 (англ.)

Проблема окраски конструкционной стали в разных странах. Результаты многолетних натурных испытаний в Швеции. Влияние климата, различных методов подготовки поверхности и методов окраски для различных грунтовок и красок. Результаты длительных и ускоренных испытаний красок и металлич. покрытий проводимых с 1936 года в Бельгии. Описание металлич. покрытий, наносимых распылением, и их практич. применения. Указание на условия сварки стали с нанесенным Al-покрытием. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 14917. В. П.

34719. Защита от коррозии металлических конструкций. Колон (Protection anticorrosive des constructions métalliques. Colomb P.), Ind. vernice, 1954, **8**, № 10, 267—272 (итал.)

Описаны лакокрасочные покрытия на основе поливиниловых смол, смешанных полимеров и хлорированного каучука, а также покрытия, полученные металлизацией и горячим цинкованием. Указаны способы нанесения лакокрасочных покрытий, требуемых слоев и их толщина. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 50937. О. Б.

34720. Коррозия железа в контакте с жидким горючим и с водным раствором электролита, содержащим добавки нитрита натрия. Кротов И. В., Клубова В. В. Тр. Моск. авиац. ин-та, 1955, № 52, 12—19

Приведены данные скорости коррозии Fe при контакте с электролитом (синтетич. морская вода, 3% NaCl, дистилл. вода) и жидким горючим (авиабензин, крекинг-бензин, керосин). Электролит содержал различные добавки до 0,5 н. $NaNO_2$. Коррозия имеет ярко выраженный местный характер и наблюдается на границе фаз или несколько ниже. Кол-во $NaNO_2$, необходимого, чтобы полностью задержать коррозию, зависело как от природы водн. фазы, так и от свойств жидкого горючего. Подавление коррозии Fe при контакте электролита с крекинг-бензином происходило более легко, чем в случае авиабензина или керосина. Защитное действие $NaNO_2$ авторы связывают с его способностью «залечивать» окисную пленку на анодных участках поверхности металла кислородом, который образуется при распаде NO_2-ионов. Однако, если добавка $NaNO_2$ недостаточна, скорость местной коррозии в ряде случаев увеличивалась, поскольку $NaNO_2$ способен также действовать в качестве катодного деполяризатора. А. Ш.

34721. Силикаты как замедлители коррозии металлов в моечных растворах. Гетти, Мак-Криди, Стериккер (Silicates as corrosion inhibitors in synthetic detergent mixtures. Getty Raymond, McCready Newton W., Stericker William), ASTM Bull., 1955, № 205, 50—59 (англ.)

Изучение коррозии Al, Zn, Cu, латуни, сплава «серебристый Ni» и эмали в синтетич. моечных р-рах (СМР), состоящих из смеси алкил-арил-сульфоната с 41% Na_2SO_4 (для улучшения моющего действия в р-р вводился $Na_5P_3O_{10}$, а для снижения коррозии—Na_2SiO_3), показало, что при добавлении к СМР $Na_5P_3O_{10}$ отмечено ускорение коррозии Al в 50—100 раз. Введение силикатов Na с высоким отношением SiO_2 к Na_2O позволяет снизить скорость коррозии с 3—5 *г/м²час* до 0,05 *г/м²час*. Р-р Na_2SiO_3 с отношением Na_2O к SiO_2 1 : 0,68 не оказывает защитного действия. Скорость коррозии Zn в СМР составляет 1,5 *г/м²час*. Добавка $Na_5P_3O_{10}$ увеличивает коррозию вдвое. Введение силикатов Na позволяет уменьшить коррозию в 2—3 раза. При воздействии СМР Cu и латунь покрываются пятнами. Введение силикатов Na позволяет устранить их появление. Введение в СМР силикатов Na не только не замедляет, но даже ускоряет в 2 раза коррозию «серебристого Ni» (Cu 55, Zn 27, Ni 18%). Хорошую стойкость к СМР показали эмали. Блеск и глянец эмалей при продолжительном (до 70 час.) воздействии изменялся незначительно. В. К.

34722. О добавках, защищающих от коррозии. Сато (防錆添加劑に關する研究. 佐藤成美), 油脂化學協會誌, Юси кагаку кёкайси, J. Oil Chemists' Soc., Japan, 1954, **3**, № 4, 149—154 (япон.)

Исследовались защитные свойства моноглицерида стеариновой к-ты, олеинового спирта, олеиновой, стеариновой, нафтеновой, себациновой, малеиновой к-т, жирной к-ты касторового масла, олеата цинка и стеарата цинка с целью предохранения малоуглеродистой стали от коррозии. Коррозионные испытания проводились в воде, pH которой был равен 5,6—6,5, или в 3%-ном р-ре NaCl (40°, относительная влажность 91—95%). В качестве р-рителя добавок применялось турбинное масло 90. Конц-ия добавок составляла от 0,0 до 0,4%. Критерием защитных свойств добавок являлось время до начала коррозии. Результаты испытаний показали, что все добавки при конц-ии >0,05% защищали сталь от коррозии >400 час. В турбинном масле, не содержащем добавок, коррозионное разрушение было замечено через 0,5—1 час. Природа исходных масел оказывала незначительное влияние на защитные свойства малеиновой к-ты. Себациновая к-та обладала более низкими защитными свойствами, чем малеиновая к-та. При конц-ии 0,01% эффективность действия себациновой к-ты была не ниже, чем в случае малеиновой к-ты. Малеинированные масла показали более высокое защитное действие, чем моноглицерид стеариновой к-ты и цинковые мыла. При применении 3%-ного р-ра NaCl коррозия возникала уже через несколько часов даже при конц-ии малеинированных масел, равной 0,6%. Е. З.

34723. Изучение азотнокислого натрия как замедлителя коррозии. Е Цюань-шэн (亜硝酸鈉防銹法的試驗與研究. 葉權升), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 12, 582—586 (кит.)

34724. Применение азотнокислого натрия как замедлителя коррозии. У Лян-хай. (緩蝕劑亜硝酸鈉的應用. 吳良海), 化學世界. Хуасюэ шицзе, 1955, № 12, 593 (кит.)

34725. Предотвращение коррозии в водяных системах, вызываемой действием контакта различных металлов. Хатч (Control of couples developed in water systems. Hatch G. B.), Corrosion, 1955, **11**, № 11, 15—22 (англ.)

Применение для водяных систем деталей из Cu и ее сплавов затрудняет предотвращение коррозии стали с помощью замедлителей коррозии (ЗК). Вода, протекающая около Cu-частей системы, растворяет Cu, которая затем осаждается на стальных деталях и образует гальванопары, сильно препятствующие действию ЗК. Для решения этой проблемы автором предложено применять в качестве ЗК 2-бензотиазолэтиол, который настолько сильно тормозит коррозию Cu и ее сплавов, что вода растворяет лишь незначительное кол-во Cu. Исследование влияния различных факторов на эффективность этого ЗК при одновременном добавлении в воду полифосфатных ЗК показало, что многие фос-

фаты мешают действию данного ЗК. Хорошие результаты получены при сочетании его с ЗК Калгон Т (сплавленные фосфаты Na и Zn). А. М.

34726. Электрохимические методы исследования атмосферной коррозии металлов. Розенфельд И. Л., Павлуцкая Т. И., Тр. Ин-та физ. химии АН СССР, 1955, вып. 5, 198—215

Рассматривается метод исследования процессов влажной атмосферной коррозии Cu, Fe, Al, Mg путем снятия поляризационных кривых для электродов, покрытых тонкой пленкой р-ра. Создание пленки электролита (Э) достигалось путем нанесения на такую поверхность нескольких капель, вес и объем которых определялись отдельно. Поляризационные измерения были проведены в герметически закрытой камере при т-ре 25° и в условиях 98% влажности, чтобы избежать высыхания пленки. Кривые поляризации снимались для разных толщин пленки р-ра 0,1 и 0,01 н. NaCl (от 70 до 330 μ) и при погружении электродов в р-р. Исследования Cu и Fe показали, что при уменьшении толщины пленки в результате более усиленного доступа O_2 к металлу и облегчения процесса ионизации O_2 катодная поляризация закономерно понижается. В противоположность этому анодная поляризация Cu в тонких пленках быстро возрастает. Fe-анод обнаруживал аномальные кривые, обусловленные активированием его поверхности. Электрохим. поведение Al при катодной поляризации определяется защелачиванием Э, которое вызывает разрушение защитной пленки. Изменение доступа O_2 к поверхности Mg сравнительно мало влияет на катодную его поляризацию в области малых токов, но с увеличением $D > 350$ *ма/см²* в катодном процессе все большее участие принимает ионизация O_2. Анодное поведение Al и в меньшей мере Mg под тонкой пленкой р-ра аналогично поведению Cu. Авторы приходят к выводу о том, что в некоторых атмосферных условиях, когда на поверхности металлов имеются пленки конц. р-ров Э порядка 150 μ, скорость коррозии в пленках может возрасти вследствие сильного облегчения катодного процесса и при недостаточном торможении анодного процесса. В тонких пленках (ниже 70 μ) неконц. Э более вероятно замедление коррозии вследствие резкого возрастания анодной поляризации. А. Ш.

34727. Методы исследования коррозии металлов в зазорах и щелях. Розенфельд И. Л., Маршаков И. К., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 11, 1346—1353

Дан обзор существующих методов испытаний металлов на коррозию в узких зазорах и щелях с указанием недостатков этих методов. Предлагается новый метод исследования коррозии металлов в узких зазорах, который предусматривает колич. коррозионные испытания металлов в зазорах произвольной ширины и глубины, а также при произвольных соотношениях поверхностей металла, находящегося в зазоре, и металла, омываемого объемом электролита. Описан прибор, который был сконструирован для этих испытаний. И. М.

34728. Значение электрохимических и химических условий при влажной коррозии металлов. Ле-Буше (Les facteurs électrochimiques et chimiques de la corrosion humide. Le Boucher B.), Métaux (corros.-inds), 1955, **30**, № 361, 324—339 (франц.)

Основные соображения, выдвигаемые автором, заключаются в том, что ускоренные коррозионные испытания следует проводить в хим. активных средах, точно воспроизводящих агрессивные среды, действующие в условиях эксплуатации. Приведены примеры невоспроизводимых результатов, полученных в искусств. средах, как напр. результаты испытаний в 3%-ном р-ре NaCl, в морской воде и другие. О. Б.

34729. Зарубежная практика контрольных определений склонности нержавеющих сталей к межкристаллитной коррозии. Шрейдер А. В., Завод. лаборатория, 1955, **21**, № 5, 551—556

Обзор. Библ. 7 назв. М. М.

34730. Методы испытаний фосфатных покрытий. Ковач (Egyszerű vizsgálati módszerek foszfátbevonatok ellenőrzésére. Kovács Klára), Gép, 1954, **6**, № 12, 572—576 (венг.)

Приводится порядок ускоренных испытаний фосфатных покрытий, предусматривающий внешний осмотр покрытий, испытание царапанием, капельную пробу Акимова, определение адгезионных свойств покрытий и коррозионные испытания в условиях погружения. Описывается методика испытаний, виды брака при фосфатировании и способы его устранения. Отмечается, что в Венгерской Народной Республике разработан стандарт на фосфатные покрытия. Е. З.

34731 Д. Исследование атмосферной коррозии низколегированных конструкционных сталей. Локотилов А. А. Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. ин-т стали, М., 1955

34732 Д. Экспериментальное исследование процессов образования и свойств диффузионных покрытий на железе и его сплавах. Горбунов Н. С. Автореф. дисс. докт. хим. н., Ин-т физ. химии АН СССР, М., 1955

34733 П. Сплавы на железной основе и коррозионно- и износостойкие изделия из них. Джайлс (Ferrous alloys and corrosion and wearresisting articles made therefrom. Giles David J.) [Latrobe Steel Co.]. Пат. США 2.709.132, 24.05.55

Коррозионно- и износостойкая сталь состава (в %): 0,5—4 C, 15—30 Cr, 0—15 Ni, до 1 Si, до 1 Mn, 3—13 V отличается тем, что отношение кол-ва V, не входящего в основной твердый р-р, к кол-ву C, лежит в пределах 4,2—1. И. Л.

34734 П. Обработка поверхности металлов. Поттберг (Metal surface treatment. Pottberg Rolfe) [Freeport Sulphur Co.]. Пат. США 2650888, 1.09.53

Металлическую деталь в виде ленты, листа или пластины, покрытую прочно пристающим слоем окалины, прокатывают под давлением между валками, оси которых расположены в плоскости, перпендикулярной поверхности деталей. Диаметр валков равен 5—50-кратной толщине ленты. В результате обжатия под большим давлением происходит образование рифленной поверхности и измельчение окалины. Степень обжатия составляет <10%. После выхода детали из валков окалину удаляют травлением. Е. З.

34735 П. Состав для сверления, резания, волочения, защиты от ржавления, снятия ржавчины и способ его получения. Шподиг, Фауч (Bohr-Schneide, Gleit-, Zieh-, Rostschutz- und Entrostungsmittel sowie ihre Herstellung. Spodig Heinrich, Fautsch Oscar). Пат. ФРГ 900738, 4.01.54 [Chem. Zbl., 1954, **125**, № 39, 8957 (нем.)]

В состав входит смесь углеводородов C_{8-26}, лучше всего парафиновые углеводороды (I), которые содержат продукты окисления, напр. кетоны, спирты, альдегиды, в данном случае в смеси с минер. маслами и добавками жирных масел. Применяют также эмульсию с добавкой эмульгатора, или же проводят эмульгирование в воде при помощи ультразвука. I представляет собой отбросный продукт окисления парафина, не содержащий омыляемых компонентов и низших углеводородов. Е. З.

34736 П. Реакционная камера. Вагнер (Reaktionskammer. Wagner Ernst) [Deutsche Gold-

und Silber-Scheideanstal vormals Roessler.]. Пат. ФРГ 931644, 16.08.55

Патентуемая реакционная камера для различных процессов (напр., для получения синильной к-ты из азот- и углеродсодержащих соединений) состоит целиком или частично из металлич. материала (Cr-Ni сплавы или Cr-Ni-стали) и отличается тем, что внутренняя поверхность ее стенок покрывается слоем из окислов металлов, преимущественно Al_2O_3. Могут быть использованы также покрытия из окислов Mg, Ti и редких элементов. Нанесение покрытия из Al_2O_3 осуществляется следующим образом: внутреннюю поверхность камеры предварительно делают шероховатой путем опескоструирования или травления и дополнительно окисляют кислородом, после чего методом металлизации напыляют на стенки Al высокой чистоты. Для уменьшения пористости и шероховатости покрытия применяется уплотняющая механич. обработка. Окисление Al-покрытия с целью полного превращения его в Al_2O_3 производится термич. путем. Толщина окисного слоя не должна превышать 0,5 *мм*. Даже при толщине окисного покрытия в 0,05 *мм* достигается хорошая защита основного металла от коррозии. При проведении каталитич. р-ций, напр. р-ции образования синильной к-ты из углеводородов и метана, на поверхность окисного покрытия различными способами наносится слой катализатора из благородного металла (Pt), напр. путем разложения органич. соединений Pt или распыления металлич. Pt и др. В отличие от камер, изготовленных из керамич. материалов, данная камера благодаря хорошей теплопроводности ее металлич. стенок позволяет избежать непроизводительные затраты тепловой энергии при проведении эндотермич. р-ций и устраняет трудности, связанные с отводом избыточного тепла при экзотермич. р-циях. П. Щ.

34737 П. Метод пассивации цинковых поверхностей. Хенделер (Verfahren zum Passivieren von Zinkoberflächen. Händeler Rudolf.) [Deinert & Co. Spezialbetriebe für Galvanotechnik]. Пат. ФРГ 924725, 7.03.55

Для повышения стойкости против коррозии Zn-изделий или оцинкованных применяется способ обработки их р-рами Cr-солей различных конц-ий при обычной или повышенной т-рах. Однако при этом металлич. поверхность приобретает тусклый и не совсем приемлемый для декоративных целей внешний вид. Предлагаемый метод пассивации Zn-поверхностей состоит в обработке изделий 5%-ным р-ром надхлорной к-ты с 2% хромокалиевых квасцов или 0,5%-ный р-ром HNO_3 с 2% хромокалиевых квасцов. При этом изделия из Zn-сплавов покрываются светлой, синеватой и блестящей пленкой, обладающей весьма приятным декоративным видом и отличающейся отличными защитными свойствами. Окунание производится при обычной или слегка повышенной т-ре р-ров. Образовавшаяся благодаря 3-валентному Cr пассивная пленка не тускнеет, хорошо противостоит воде и не меняет своего внешнего вида даже в условиях влажного тропич. климата. Вместо HNO_3 можно для той же цели применять и другие органич. или неорганич. к-ты, а вместо хромокалиевых квасцов — другие растворимые 3-валентные соединения Cr. Патентная ф-ла: метод пассивации оцинкованых поверхностей с применением соединений Cr, отличающийся тем, что при этом применяются водн. р-ры 3-валентных соединений Cr при нормальной или слегка повышенной т-ре; 3-валетные соединения Cr применяются при этом в разб. р-рах к-т. П. Ф.

34738 П. Способ воронения железа и стали. Шпрингер (Verfahren zum Brünieren von Eisen und Stahl. Spinger Richard). Пат. ФРГ 918787, 26.08.54 [Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1955, **46, № 1,** 40 (нем.)]

Предлагается оксидировать Fe в ванне, содержащей, помимо щелочи, различного рода окислители. Т-ра кипения ванны находится в пределах 130—180°. Для определения веса покрытия оксидированное Fe обрабатывают при 60° в течение 5—10 сек. в р-ре состава (в *г/л*): H_2SO_4 (конц.) 250; HCl (конц.) 150: сульфитный щелок клетчатки, применяемый в качестве замедлителя травления, 20. Е. З.

34739 П. Метод улучшения коррозионной стойкости и износостойкости поверхности Al. Спруанс (Method of improving the resistance to corrosion and abrasion of certain coated aluminum surfaces. Spruance Frank P., Jr) [The American Chemical Paint Co.]. Канад. пат. 508733, 04.01.55

Патентуемый метод создания износо- и коррозионностойкой поверхности Al заключается в обработке поверхности в водн. р-ре, содержащем H_3PO_4 и (или) H_3AsO_4, F-ионы и 3,5—4,5 *г/л* водорастворимого бихромата (в пересчете на Cr_2O_7). pH р-ра 5—6,5, т-ра 60°. Я. Л.

34740 П. Средство для очистки металла. Суит, Мид (Reinigunsmittel. Sweet Warren William, Mead William Jasper) [Colgate-Palmolive Co.]. Пат. ФРГ 928543, 2.06.55 [Metal berfläche, 1955, **9, №** 10, 55 (нем.)]

Для предотвращения потускнения поверхности металла при очистке ее составами, содержащими полифосфаты, рекомендуется добавление дибутилтиомочевины. Рекомендуется состав, содержащий (в %): додецилбензолсульфонат натрия 9, лаурилсульфат натрия 10, триполифосфат натрия 50, тетранатрийпирофосфат 10, Na_2SO_4 17, Na_2CO_3 18, карбоксиметилцеллюлоза натрия 0,5, моноэтаноламид лауриновой к-ты 1,5 и 1,3-дибутилтиомочевина 0,2. С. К.

34741 П. Окрашивающий состав в форме водной эмульсии для металлов, подверженных коррозии. Рогнер (Anstrichmittel für korrosionsempfindliche Metalle in Form wässeriger Emulsionen. Rogner Hans) [Henkel & Cie G. m. b. H.] Пат. ФРГ 923079, 31.05.55 [Metallwaren- Ind. und Galvanotechn., 1955, **46,** № 5, 249 (нем.)]

Обычные эмульсионные краски не являются хорошей защитой от коррозии для ряда металлов, напр. железа. Такие краски могут успешно применяться, если они содержат растворимые в воде соли, предохраняющие от коррозии. С. К.

34742 П. Сохраняющие пластичность коррозионнозащитные и уплотняющие средства (Plastisch bleibende Korrosionsschutz- und Abdichtungsmittel) [Chemieprodukte G. mb. H.]. Пат. ФРГ 922430, 17.01.55 [Anstrichmittel, 1955, **57,** № 9, 762 (нем.)]

Патентуются сохраняющие пластичность коррозионно-защитные и уплотняющие средства, состоящие в основном из высокомолекулярных жирных к-т. Я. Л.

34743 П. Замедлитель коррозии. Хансон, Некс (Corrosion inhibition. Hanson William J., Nex Robert W.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2630380, 3.03.53

В качестве замедлителя коррозии патентуется аралоксиполиэтиленгликоль, имеющий ф-лу 2,4- R_2 $(C_6H_4—(OC_2H_2)_n$ OH, где R—алкильный радикал, содержащий от 3 до 5 атомов C, n — целое число от 8 до 16. Л. Г.

34744 П. Дезактиватор металлов. Бернем, Уэйсс (Metal deactivators. Burnham Hugh D., Weiss Frederick T.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 496168, 15.09.53

Описан дезактиватор металла, при добавлении которого в небольшом кол-ве к органич. в-вам предотвращается окислительный процесс, обусловленный соприкосновением их с Cu-катализатором. Дезактиватор

представляет собой органич. N-содержащее в-во, способное образовать 5- или 6-членное N-содержащее кольцо, замкнутое координационной связью с Cu и металлич. солью слабокислотного соединения, имеющего константу диссоциации ниже $\sim 10^{-7}$ и обладающего таким строением, что корродирующая карбоновая к-та может вытеснить его из этой соли. Металл соли не является катализатором и может быть Li, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Al, Sn. Указанные добавки растворяют в стабилизируемом продукте в кол-ве до 0,01%. Для этой же цели растворяют небольшое кол-во дисалицилальэтилендиамина совместно с некаталитич. металлич. солью сложного эфира салициловой к-ты и жирного спирта, имеющего по крайней мере 6 С-атомов, или дисалицилальэтилендиамина совместно с Zn-солью ацетилацетона.
А. Ч.

См. также: Теорет. вопр. 32024, 32117, 32118. Защита от коррозии 32133, 33973—33978, 33986, 33999, 34087, 34089, 34091, 34093, 34100, 34101

ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

34745. Экспериментальное исследование процессов, зависящих от многих переменных. Д а н и э л, Р и б л е т т (A multifactor experiment. D a n i e l C u t h b e r t, R i b l e t t E a r l), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 7, 1465—1468 (англ.)

Предлагается метод эксперим. исследования процессов, зависящих от большого числа факторов, позволяющий ограничиться проведением относительно небольшого кол-ва опытов. Если необходимо исследовать влияние трех факторов при двух их значениях A,B,C и a,в,c соответственно, то по предлагаемому методу достаточно ограничиться проведением 4 опытов, в которых указанные факторы имеют следующие значения; 1) авC, 2) aBc, 3) Aвc и 4) ABC. Влияние фактора A определяется путем сравнения средних данных опытов 1 и 2 с данными опытов 3 и 4. При этом принимается, что влияние факторов B и C исключается, так как в обеих группах опытов каждый из этих факторов участвует при обоих значениях. Влияние фактора B определяется как разность между средними результатами опытов 1,3 и 2,4, а фактора C — опытов 2,3 и 1,4. Сравнивая разность данных опытов 2,4 и 1,3, можно определить зависит ли действие фактора A от величины фактора B. При равенстве разностей данных указанных опытов влияние факторов A и B складывается аддитивно. На основе изложенного принципа предложена схема 32 опытов, позволяющих определить влияние 8 факторов при 2 значениях каждого и оценить отклонение от аддитивности для 13 пар факторов. Отмечается целесообразность использования этого метода при изучении процессов получения катализаторов и других процессов, зависящих от многих факторов. Указывается на возможность применения описанного метода для корреляции эксперим. данных. Приводится пример расчета активности и селективности катализатора по данным 32 опытов, проведенных при 2 значениях каждого из 8 переменных параметров.
В. К.

34746. Химические продукты и оборудование химической промышленности на немецкой промышленной ярмарке 1955 года в Ганновере. Х а у з е н (Chemie und Chemiebedarf auf der Deutschen Industrie-Messe Hannover 1955. H a u s e n J o s e f), Chem.-Ingr-Techn., 1955, **27**, № 7, 410—433 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны различные пластмассы, новые виды искусств. волокна, лаки и сырье для лаков, красители, вспомогательные материалы для текстильной пром-сти и для произ-ва минер. масел, металлы, применяемые в хим. машиностроении. Описаны также некоторые новые детали насосов и компрессоров, различные виды арматуры, трубопроводов и уплотняющих устройств, агрегаты для сварки, оборудование для измельчения, смешивания и разделения в-в, различные типы весов, регулирующие приспособления, контрольно-измерительные приборы.
Н. Б.

34747. Решение задачи о сопротивлении ламинарного пограничного слоя при помощи вариационного метода. У э м а ц у, Х а т т а (變分法を用いた層流境界層の解法(第1報). 植松時雄, 八田圭爾), 日本機械學會論文集, Нихон кикай гаккай ромбунсю, Trans. Japan Soc. Mech. Engrs, 1954, **20**, № 93, 311—313 (япон.; рез. англ.)

Приводится решение задачи о сопротивлении трения для плоской пластины, расположенной вдоль установившегося потока. Дается выражение для функции распределения скоростей, постоянная величина которой равна напряжению среза на поверхности пластины. Проблема решается методом Ритца. Величина коэфф. сопротивления пластины длиной l может быть определена по ф-ле $c_f = 1,333\sqrt{\nu/(u_0 l)}$, где ν — кинематич. вязкость, u_0 — скорость при установившемся движении. Конечное решение сводится к рассмотрению ур-ний баланса энергии и массы в пограничном слое.
Л. Р.

34748. Процессы с движущимся слоем твердых частиц. В е н е р (Moving-bed processes. V e n e r R a y m o n d E.), Chem. Engng, 1955, **62**, № 7, 175—176 (англ.)

Приведены краткие сведения общего характера о процессах контактирования газов и твердой фазы в виде мелких частиц или кусков при их противоточном движении. Отмечаются достоинства процессов в движущемся слое, в частности незначительный унос и миним. эрозия, возможность точного контроля т-ры и качества продуктов. Приведены области применения указанных процессов в нефтяной, металлургич. и хим. пром-стях (сушка, гетерог. каталитич. р-ции, теплопередача, ионный обмен, адсорбция и др.). В качестве примера применения процессов в движущемся слое в хим. пром-сти приведена принципиальная схема обжига известняка.
Б. С.

34749. Исследование процесса истечения твердой фазы через сливные патрубки в аппарате с многоступенчатым псевдоожиженным слоем. Я г и, М у т и (多段流動層の研究. 溢流管内の粒子流動現象について. 矢木榮, 糠縣), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng, 1955, **19**, № 4, 158—162 (япон.; рез. англ.)

Приведены данные для проектирования аппаратуры с многоступенчатым псевдоожиженным слоем. Опыты проводились в 3-ступенчатом цилиндрич. аппарате диам. 7 *см* со стеклянными смотровыми секциями. Процесс исследовался как при нестабильном (критич. условия), так и при стабильном состояниях. Доказано, что установка диафрагмы в нижней части сливного патрубка (П) способствует стабилизации процесса. Приводится

ур-ние, характеризующее условия, при которых в П наблюдается пульсация, обусловленная проскоком воздуха через П. Показано, что диаметр наибольшей частицы не должен превосходить 1/6 диаметра отверстия диафрагмы. Выведено эмпирич. ур-ние, характеризующее условия, при которых наблюдается закупорка П, вызванная чрезмерным увеличением кол-ва проходящей через него твердой фазы. Получены ур-ния для вычисления диаметра П, диаметра отверстия диафрагмы, высоты П над перегородкой, расстояния от низа П до нижней перегородки, приблизительной высоты слоя твердой фазы в П, а также плотности и высоты псевдоожиженного слоя на перегородках. Л. Х.

34750. **Физические основы обеспыливания (Достижения в процессах очистки отходящих газов металлургической промышленности. Доклады на собрании Общества немецких горняков и металлургов от 4 сентября 1954 г. в Мюнхене). Барт** (Die physikalischen Grundlagen der Entstaubung. Fortschritte bei der Reinigung von Abgasen in der Metallhüttenindustrie. Kurzvorträge auf der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute am 4. September 1954 in München. Barth Walter), Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1955, **8**, № 3, 101—104 (нем.)

Даны законы сопротивления движению пылинок в воздушной среде как функции размеров частиц, их уд. веса и т. д. Приведены ур-ния и таблицы вычисленных величин скорости свободного падения в воздухе частиц разного диаметра, а также основные ур-ния механич. обеспыливания. Описан физ. механизм осаждения взвешенных в движущемся воздушном потоке пылинок на встречных препятствиях шарообразной и цилиндрич. формы, а также механизм захвата пылинок каплями воды при мокрой очистке газа. Даны таблицы скорости дрейфа частиц пыли разного размера в электрич. поле напряженностью 3 *кв/см* и сравнение этой скорости со скоростью свободного падения под действием силы тяжести. Ю. С.

34751. **Теоретические основы работы электрофильтров. Шалланд** (Les bases théoriques des dépoussiéreurs électriques. Challande R.), Techn. mod., 1955, **47**, № 1, 15—16 (франц.)

Рассматривается изменение потенциала между центральным электродом и стенкой цилиндра, а также вычисляется заряд, приобретаемый частицами пыли в неоднородном электрич. поле за счет захвата ионов, движущихся вдоль силовых линий. Предельный заряд достигается за очень короткое время независимо от размера частиц. Анализируется движение частиц: а) размером 1—20 μ, для которых сопротивление воздуха играет преобладающую роль по сравнению с силой тяжести, такие частицы пыли увлекаются воздушным потоком вдоль оси цилиндра; б) более крупных частиц, для которых сила тяжести значительна. С. Я.

34752. **Установка для звуковой агломерации и удаления из газа взвешенных в нем частиц. Ояма, Иноуэ, Савахата, Окада** (On the sonic agglomeration and collection system. Oyama Yoshitoshi, Inoue Ichiro, Sawahata Yasushi, Okada Minoru), J. Scient. Res. Inst., 1954, **48**, Dec., 260—271 (англ.)

Приведены результаты опытов, проведенных на полузаводских установках по очистке газов посредством звуковой энергии. Опыты проводились в башнях диам. 500—700 *мм* и высотой 9—11 *м*. В качестве генератора звуковой энергии применялись сирены с приводом от воздушной турбины или электродвигателя. Давление газа 3 *кг/см*^{2}, расход 3 *нм*^{3}*/мин*. Сепарация агломерированных частиц осуществлялась в циклоне. Проводилась очистка от пыли ZnO, частиц газовой сажи, а также туманов дегтя и разб. H_2SO_4. Достигаемая звуковым способом степень очистки или к. п. д. (η_c) звуковых газоочистителей определяется зависимостью: $\eta_c = 1-(1-\eta_D)\cdot e^{-n\xi}$, где η_D — степень газоочистки без применения звуковых волн; ξ — расход звуковой энергии в *кг сек/см*^{2}; n — коэфф., причем при очистке: тумана каменноугольного дегтя $n = 2,1$; тумана масляного дегтя $n = 1,6$; частиц газовой сажи $n = 0,9$ и тумана разб. H_2SO_4 $n = 0,24$. Наилучшая частота звуковых волн составляет: для тумана дегтя 4 *кгц*, частиц сажи 3 *кгц*, тумана H_2SO_4 1—2 *кгц*. Звуковая агломерация эффективна для твердых и жидких частиц размером < 10 μ и определенной конц-ии их в очищенном газе. В приведенных опытах эта конц-ия колебалась от 0,5 до 70 *г/см*^{3} (туман дегтя), от 0,5 до 2,5 *г/см*^{3} (сажа); от 0,5 до 1,2 *г/см*^{3} (туман H_2SO_4). Частота и интенсивность звуковых колебаний, а также время нахождения частиц в звуковом поле для обеспечения наиболее эффективной очистки должны устанавливаться опытным путем. Основной расход энергии связан со сжатием газа для звукового генератора. Однако высокая стоимость эксплуатации с избытком возмещается преимуществами, получаемыми с экономич. и санитарной точек зрения в производственных процессах, требующих решения ряда проблем очистки и регенерации в-в. С. К.

34753. **Мокрые пылеуловители. Тузар** (Les depoussiéreurs a voie humide. Touzard P.), Techn. mod., 1955, **47**, № 1, 12—13 (франц.)

Рассмотрен механизм пылеотделения и дана характеристика мокрых пылеуловителей (МП) различных типов. Отмечаются достоинства МП: малые габаритные размеры, малый вес, легкость удаления улавливаемой пыли и высокая степень улавливания, которая для частиц пыли 0,5—15 μ составляет $\geqslant 85\%$. Имеется ряд установок МП, на которых в 2—3 стадии улавливаются частицы радиоактивной пыли. С. Я.

34754. **Пылеуловительные установки на красильных заводах. Инь Цзун-тай** (染料廠的除塵裝置. 殷宗泰), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 12, 602—605 (кит.)

34755. **Значение нагрузки на поверхность осветления аппаратов для механического отделения твердых веществ от жидкостей. Травинский** (Die Bedeutung der Klärflächenbelastung fur Apparate zur mechanischen Feststoffabscheidung aus Flüssigkeiten. Trawinski H.), Radex Rundschau, 1955, № 2, 369—373 (нем.; рез. англ., франц.)

Размеры отстойников определяются в основном величиной нагрузки на поверхность осветления (ПО). При заданной ПО производительность этих аппаратов может быть определена из равновесных условий разделения, соответствующих одинаковой физ. сущности уд. нагрузки по ПО и скорости осаждения твердых частиц. Отношение этих величин входит в безразмерный критерий сепарации, пользуясь которым можно моделировать вертикальные и горизонтальные отстойники-осветлители, а также механич. сепараторы центробежного типа (центрифуги и гидроциклоны) с учетом фактора разделения, т. е. отношения центробежного ускорения к ускорению силы тяжести. Этим путем могут быть выяснены конструктивные формы, а также получены данные о достижимой крупности отделяемых твердых частиц. Применение законов моделирования к течению в пористой среде позволяет получить качеств. ф-лы для расчета фильтров. Рассмотрение аналогии между осаждением и фильтрацией приводит к введению заимствованных из термодинамики колич. параметра и параметра интенсивности. Ю. Р.

34756. **Сгустители. Гери** (Thickeners. Gery William B.), Chem. Engng, 1955, **62**, № 6, 228—233 (англ.)

Рассмотрен принцип работы гребковых сгустителей (С) и их конструктивные особенности. Приведены краткие сведения о многоярусных С, гидросепараторах (являющихся по существу классификаторами для осаждения частиц, превосходящих определенный размер), осветлителях, комбинированных устройствах для проведения операций смешения, флокуляции, осаждения и осветления, а также сведения о быстродействующей аппаратуре с вертикальным направлением движения обрабатываемой жидкости. Приведен новый принцип расчета необходимой поверхности С, основанный на проведении только одного эксперимента с обрабатываемой жидкостью; сообщено о возможности значительного уменьшения «короткого замыкания» (прямое перетекание поступающей в С жидкости к сливу) с увеличением отношения глубины сгустителя к его диаметру и улучшения флокуляции при увеличенной глубине С путем устройства более глубокого ввода поступающей жидкости. Указано, что производит. глубоких С больше обычных в 4—6 раз. Е. Х.

34757. Оценка работы аппарата для отмучивания. Уилдер, Фицсиммонс (Evaluation of a short column water elutriator. Wilder D. R., Fitzsimmons E. S.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1955, **34**, № 4, 109—114 (англ.)

Фракционное разделение тонкоизмельченного порошка окиси Al производилось отмучиванием (вымыванием) потоком воды в аппарате колонного типа. Скорость потока изменялась в пределах 9—385 *мл/мин*, однако режим потока оставался ламинарным ($Re_{макс} = 910$). Средний диаметр частиц ряда фракций, вычисленный по закону Стокса для различных скоростей потока, находился в пределах 3,96—21,5 μ. С целью сравнения методов разделение окиси Al на фракции производилось также многократным декантированием. Полученные фракции исследовались с помощью окулярного микрометра. Статистич. данные о составе фракций представлены в таблице и в полулогарифмич. координатах: кол-во частиц в %—диаметр частиц в μ. В таких же координатах приведены данные о составе одной из фракций, полученной отмучиванием и многократной декантацией. Поскольку фракция, полученная при 30-кратном декантировании, менее однородна, чем та же фракция, полученная отмучиванием, и содержит большее число мелких частиц, метод отмучивания признан более удовлетворительным. Величины средних диаметров частиц ряда фракций, вычисленных по закону Стокса, дают отклонения в пределах +25% от величин частиц, полученных опытным путем, что объясняется заметным отклонением действительной скорости потока при ламинарном режиме от средней скорости, принятой для расчета. Метод отмучивания, примененный для исследования распределения частиц различных диаметров в пределах данной фракции, дает те же результаты, что и ареометрич. метод. Н. К.

34758. Улучшенная промывка на новом карусельном фильтре. —(Better washing on new turntable filter.—), Chem. Engng, 1954, **61**, № 6, 296, 298 (англ.)

Описан карусельный фильтр, который работает под вакуумом и состоит из нутчей с фильтрующей тканью, расположенных по горизонтальному кругу, один рядом с другим. Нутчи, перемещаясь по кругу, последовательно проходят зоны загрузки суспензии, фильтрации, промывки и разгрузки осадка (путем опрокидывания нутч). Зона промывки разделена на несколько ступеней, что позволяет осуществить противоточную промывку и уменьшить потребление промывной жидкости. В. Ж.

34759. Фильтрование под вакуумом в коррозионностойкой аппаратуре. Перкинс, Вейсс (Corrosion-free vacuum filtration. Perkins Walter, Weiss R. O.), Drug and Cosm. Ind., 1953, **73**, № 1, 44—45, 129—133 (англ.)

Кратко описаны основные конструкции керамич. фильтров, в частности фильтров, работающих под вакуумом. Приведены схема установки для фильтрования под вакуумом и таблицы для выбора производительности вакуум-насоса при различных объемах фильтра. Подчеркнуты преимущества, которые имеют пористые фильтровальные керамич. плитки, позволяющие фильтровать с большей скоростью, чем обычные керамич. плитки с отверстиями. Приведены некоторые указания по эксплуатации фильтров. Е. Х.

34760. Центрифуги. Флад (Centrifugals. Flood James E.), Chem. Engng, 1955, **62**, № 6, 217—227 (англ.)

Обзор. Современные конструкции фильтрующих и отстойных центрифуг периодич. и непрерывного действия; достоинства и недостатки цинтрифуг различных типов. Е. Х.

34761. Разработка конструкции газового сепаратора для трубопровода. Хаффорд (Development of the pipe line gas separator. Hafford J. A.) U. S. Atomic Energy Comm. Repts., 1953, ORNL-1602, 1—19 (англ.)

Удаление из потока жидкости относительно малых кол-в газа обычно производится с помощью отстойного резервуара, в котором пузырьки газа поднимаются на свободную поверхность жидкости. При ограниченном кол-ве жидкости (атомный реактор) такой способ мало пригоден и в этом случае может быть применена камера, в которой жидкости сообщается центробежная сила, «выдавливающая» газ на свободную поверхность до выхода жидкости из камеры. Из существующих нескольких типов таких механич. сепараторов наиболее компактен аксиальный газовый сепаратор, врезаемый в прямой участок трубопровода. Сепаратор состоит из устройства для вращения жидкости в виде системы лопаток или спирали и из участка трубы с пустым пространством в центре, представляющим собой свободную поверхность для выхода газа и канал для удаления газа из сепаратора. Часть энергии вращения может быть рекуперирована при установке второй системы лопаток или спирали на выпускном конце трубопровода. Изложены результаты испытаний модели аксиального газового сепаратора диам. 125 *мм*, проведенных для определения распределения скоростных потоков, проходящих через завихряющие лопатки, выбора конструкции спиралей для вращения жидкости, а также эффективных устройств для удаления газа, определения требуемой длины сепаратора и потери давления в нем. В приложении даны: расчет потока для неподвижных лопаток, ур-ния баланса энергии, анализ работы геликоидальной лопатки и расчет длины сепаратора. Ю. С.

34762. Проектирование и эксплуатация мешалок для перемешивания жидкостей в больших резервуарах. Раштон (Design and operation of mixers for large tank blending. Rushton J. H.), Petrol. Refiner, 1954, **33**, № 8, 101—107 (англ.)

Для перемешивания жидкостей в вертикальных цилиндрич. резервуарах (Р) диам. 6—45 *м* применяются пропеллерные мешалки диаметром до 850 *мм*, вводимые через боковую стенку Р под определенным углом к его оси. Изучены оптимальные условия установки таких мешалок и режимы их работы. В Р большого диаметра лучшие результаты достигаются при создании потоков возможно бóльшего сечения. Оптимальное расстояние, преодолеваемое циркуляционным потоком, составляет 17 диаметров потока. Приведены сравнительные данные о перемешивании в больших резервуарах с помощью наклонных пропеллерных мешалок и посредством насадки, в которую струя жидкости подается циркуляционным насосом, установленным вне Р. Показаны преимущества мешалок перед циркуляционными перемешивающими устройствами. Л. Х.

34763. Плунжерный насос как регулятор потока. **Уотн** (A «Controlled flow» slip pump. Wathey T.), Ceramics, 1953, **5**, № 51, 129—130 (англ.)

Дано описание плунжерного насоса, применяемого для обслуживания фильтрпрессов. Указывается, что описываемый насос автоматически регулирует подачу суспензии в зависимости от давления в системе. С. К.

34764. Центробежные насосы. **Карассик, Картер** (Centrifugal pumps. Karassik Igor J., Carter Roy), Paper Ind., 1953, **35**, № 5, 560—563 (англ.)

Указывается на важность автоматич. заполнения центробежных насосов жидкостью перед их пуском при работе с активными жидкостями. Дано описание различных устройств, обеспечивающих автоматич. заполнение насоса, и отмечены их особенности. С. К.

34765. Дозирующие насосы. **Аннетт** (More proportioning pumps for flows from drops to gallons. Annett F. A.), Power, 1953, **97**, № 8, 116—117 (англ.)

Дано описание некоторых типов дозирующих насосов, применяемых в хим. пром-сти. С. К.

34766. Номограммы с параллельными шкалами для политропических изменений состояния. **Хейслер** (Fluchtentafeln mit parallelen Leitern für polytropische Zustandsänderungen. Häußler Werner), Wiss. Z. Techn. Hochschule Dresden, 1954—1955, **4**, № 2, 299—306 (нем.)

Для облегчения расчетов политропич. процессов приведена номограмма с логарифмич. шкалами, охватывающими значения $P_1/P_2 = 1 \div 100$ $T_1/T_2 = 1 \div 10$, $V_2/V_1 = 1 \div 50$ и $n = 0{,}7 \div 2{,}1$ (T — т. абс., V — объем, P — давление, n — показатель политропы). Показано, что определение показателя политропы с помощью номограммы производится значительно точнее и проще, чем из индикаторной диаграммы. Даны примеры применения номограммы. Н. Б.

34767. О теплоотдаче при конденсации пара на вертикальной стенке цилиндра, имеющего основание в форме шарового сегмента. **Славичек, Коварж** (O přestupu tepla při kondensaci páry na svislém valecvem plášti, zakončeném kulovým vrchlíkem. Slavicek Emil, Kovar Jiri), Chem. Listy, 1954, **48**, № 10, 1441—1445 (чеш.)

Для определения коэфф. теплоотдачи от конденсирующегося пара к поверхности, образованной вертикальной стенкой цилиндра, нижняя часть которой заканчивается сферой, предложено ур-ние $Nu = f(p, q) \cdot K^{0,25}$, где: $p = h/\rho$; $q = l/\rho$ (h — высота шарового сегмента, l — высота цилиндра и ρ — радиус цилиндра); $K = \rho^3\gamma^2 r/(\lambda\eta\Delta t)$ (γ — уд. вес конденсата, r — скрытая теплота конденсации, λ — теплопроводность конденсата, η — вязкость конденсата, Δt — перепад т-р в слое конденсата. Значение функции $f(p, q)$ дано в табличной форме. Е. С.

34768. Критериальное уравнение теплоотдачи при кипении жидкости в вертикальной трубе. **Киршбаум** (Der Wärmeübergang im senkrechten Verdampferrohr in dimensionsloser Darstellung. Kirschbaum Emil), Chem.-Ingr-Techn., 1955, **27**, № 5, 248—257 (нем.; рез. англ., франц.)

Изучался процесс теплоотдачи от обогреваемой паром вертикальной трубы к испаряющейся внутри ее жидкости. Исследовалось влияние т-ры кипения, величины температурного перепада и высоты уровня жидкости в трубе на интенсивность теплоотдачи. Опыты проводились при испарении дистилл. воды и различной конц-ии водн. р-ров NaCl и сахара. Описаны схема эксперим. установки, методика проведения опытов и обработки опытных данных. Основные опыты проведены с трубой из красной меди диам. 48/40 *мм* и длиной 4 *м*. В других опытах применялись трубы диам. 15; 50; 100 *мм* и длиной 1; 2; 3; 4; 5 *м*. Установлены три зоны процесса по высоте трубы: зона нагревания жидкости (нижняя), зона образования паровых пузырей и зона создания паровой рубашки около стенки трубы. Коэфф. теплоотдачи достигает максим. значений в средней зоне. Протяженность каждой из зон зависит от величины температурного перепада и высоты уровня жидкости в трубе. Полученные усредненные значения коэфф. теплоотдачи от стенки трубы к жидкости представлены в безразмерной критериальной форме ур-нием: $N_v = C \cdot R_v \cdot S^{1/3} \cdot Z^{1/4}$, где: C — постоянный коэфф., зависящий от высоты уровня жидкости в трубе; $N_v = \alpha_F\sigma/(\lambda \cdot p)$ (α_F — коэфф. теплоотдачи, *ккал/м²час·град*; σ — поверхностное натяжение жидкости на границе с паром, *кг/м*; λ — теплопроводность жидкости, *ккал/м час град*; p — давление в трубе, *кг/м²*); $R_v = \vartheta_F c_F/r$ (ϑ_F — перепад т-р, град; c_F — теплоемкость жидкости, *ккал/кг·град*, r — теплота парообразования, *ккал/кг*); $S = \gamma_F/(1000\gamma_D)$ (γ_F — уд. вес жидкости, *кг/м³*; γ_D — уд. вес пара, *кг/м³*); $Z = \eta_w/\eta_F$ (η_w — вязкость воды при 100° и 1 *ата*, *пуаз*; η_F — вязкость жидкости, *пуаз*). Рекомендуемое ур-ние позволяет вычислить коэфф. теплоотдачи и размеры поверхности промышленных испарителей. Э. Н.

34769. Теплопередача в псевдоожиженных слоях. **Петерс, Орличек, Шмидт** (Wärmetransportfähigkeiten von Wirbelschichten. Peters Kurt, Orlicek Adalbert, Schmidt Alfred), Chem.-Ingr-Techn., 1953, **25**, № 6, 313—316 (нем.)

Отмечено, что в технич. процессах, протекающих в псевдоожиженном слое (ПС), теплопередача является обычно одним из двух следующих явлений: поглощение или выделение тепла на поверхности псевдоожиженных твердых частиц в результате физ. или хим. взаимодействия; нагревание или охлаждение газового потока при использовании псевдоожиженных частиц в качестве переносчиков тепла. Описан способ измерения теплового потока, возникающего вследствие теплопередачи теплопроводностью (Т) и конвекцией в твердых частицах и в газе при стационарном состоянии слоя и одномерности потока. Этот тепловой поток соответствует эффективной Т в неподвижном зернистом слое. Поскольку эффективная Т ПС в малой степени определяется Т газа и твердых частиц и зависит главным образом от теплопередачи за счет конвекции, авторами введено понятие о «способности теплопереноса» ПС. Установлено экспериментально, что коэфф. теплопередачи от стенки к ПС и «способность теплопереноса» достигают максим. значения с увеличением скорости газа при определенном расширении ПС и уменьшении времени пребывания газа в аппарате. Получены величины коэфф. теплоотдачи от поверхности твердых частиц к газу, которые оказались значительно меньше, чем по данным других авторов. Показано, что «способность теплопереноса» ПС очень велика и в несколько раз превышает Т металлич. Ag. С. К.

34770. Применение теплоносителей для теплообменников в температурном интервале от 200° до 350°. **Штауффер** (Anwendungsvergleich bei Wärmeübertragungsmitteln für Apparate-Heizungen von 200 bis 350°C. Stauffer K.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 9, 753—754 (нем.)

Наиболее экономичным способом нагревания в-в в пределах т-р 180—350° при больших кол-вах потребляемого тепла автор считает сжигание газа в печах и распределение тепла по отдельным аппаратам жидкими или парообразными теплоносителями при низком давлении в тепловой сети. Сопоставляются преимущества

и недостатки применения в качестве теплоносителей масла, даутерма и спец. обработанных фракций нефти. Э. Н.

34771. Исследование керамического трубчатого рекуператора. Дегтев Г. Ф., Сб. науч. тр. Днепропетр. инж.-стр. ин-та, 1955, № 1—2, 130—148

Экспериментальное исследование керамич. трубчатого рекуператора (ТР) показало, что огнеупорность карборундовых труб и верхнего перекрытия ТР достаточно высока и допускает нагрев этих элементов до 1400°, т. е. в керамич. ТР можно нагревать воздух выше 1000°. Исследована газоплотность ТР и установлено, что суммарные потери воздуха в ТР составляют ~30%, из них в керамич. трубах ~14%, а остальные 16% теряются через стены камеры, которая может быть уплотнена металлич. обшивкой или кладкой на огнеупорном цементе. Исследованы гидравлич. сопротивления и коэфф. теплоотдачи в ТР и предложена ф-ла для определения коэфф. теплоотдачи от стенок ТР к воздуху $Nu = 0{,}027\ Re^{0{,}903}$, которая может быть применена при скоростях воздуха 0,5—2,2 *м/сек* и при т-рах 600 — 1100°. А. Р.

34772. Расчетное уравнение для установок калориферного отопления. Колборн (New rating equation for converted warm airunits found. Colborne W. G.), Heat. and Plumb. Engr, 1955, **49**, № 9, 84—85, 112 (англ.)

Приведены результаты испытаний печей для небольших установок калориферного отопления, работающих на жидком топливе. Предложено расчетное ур-ние, связывающее теплопроизводительность установки, поверхность нагрева и характеристики топки. Ю. П.

34773. Термодинамический анализ необратимых потерь теплофикационного обратного кругового процесса, осуществляемого парами кипящих жидкостей. Розенфельд Л. М., Михальская Р. Н. Ж. техн. физики, 1953, **23**, № 12, 2227—2237

Дан термодинамич. анализ особенностей теплофикационного обратного кругового процесса, осуществляемого парами кипящих жидкостей, с оценкой влияния физ. свойств примененного рабочего тела на величину необратимых потерь. Сделаны выводы: 1) термодинамич. анализ действительного цикла паровой холодильной машины должен охватывать также теплофикационные особенности кругового процесса; 2) потери от перегревания пара при адиабатич. сжатии его в компрессоре обратно пропорциональны дроссельным потерям; 3) применение внутреннего теплообмена с адиабатич. сжатием целесообразно для таких рабочих тел, для которых критерий $K = r_0[c'_x\ (T - T_0)]^{-1}$ имеет малое значение при большой разности т-р конденсации T и испарения T_0 (в выражении для K: r_0 — теплота парообразования, c'_x — средняя теплоемкость жидкости); 4) в условиях теплофикационного холодильного цикла для получения значительного теплового эффекта следует применять тела с малым значением критерия K; так как это приводит к большим дроссельным потерям, то для их уменьшения следует осуществлять внутренний теплообмен с адиабатич. сжатием; 5) применение безразмерных критериев упрощает анализ влияния физ. свойств рабочего тела на необратимые потери теплофикационного цикла. Ю. П.

34774. Работы европейских лабораторий холода и их промышленное применение. Анке (Les travaux des laboratoires européens du froid et leurs applications industrielles. Anquez, Michel), Ref. gén. froid, 1955, **32**, № 7, 783—787 (франц.)

Описаны холодильные установки: для быстрого охлаждения мяса в Пфорцгейме (ФРГ); для приема, сортировки и холодного хранения фруктов в Фаверсхеме (Англия); для замораживания рыбы в Бергене (Норвегия). Е. Х.

34775. Об аналогии между тепло- и массообменом. Берман Л. Д., Теплоэнергетика, 1955, № 8, 10—19

Рассмотрены условия существования аналогии между тепло- и массообменом при совместном и раздельном протекании этих процессов. Отмечается, что вследствие влияния потока в-ва на поля скоростей, т-р и парциальных давлений аналогия не является полной. Вместе с тем, как при раздельном, так и совместном протекании процессов тепло- и массообмена можно пренебрегать влиянием факторов, нарушающих аналогию и использовать указанную аналогию для решения многих практич. задач (испарительное охлаждение жидкостей, сушка, охлаждение влажных газов и др.). Для совместно протекающих процессов тепло- и массообмена, когда поток в-ва относительно велик, критериальные зависимости для тепло- и массообмена должны включать дополнительные критерии, предложенные автором, которыми учитывается влияние потока в-ва. Указывается, что некоторые опубликованные в последнее время эксперим. работы (А. В. Нестеренко, М. К. Андреевой) дали повод к переоценке влияния факторов, нарушающих подобие полей т-р и парциальных давлений при испарении воды и сорбции водяного пара из влажного воздуха. Однако полученные результаты противоречивы и нуждаются в проверке. Изучение колич. влияния потока на интенсивность тепло- и массообмена должно стать предметом дальнейших исследований. С. К.

34776. Тепло- и массопередача при высокой влажности в колонне с орошаемой стенкой. Кэрнс, Ропер (Heat and mass transfer at high humidities in a wetted wall column. Cairns R. C., Roper G. H.), Chem. Engng Sci., 1954, **3**, № 3, 97—109 (англ.)

Для определения коэфф. тепло- и массопередачи в колоннах с орошаемой стенкой при высокой влажности газа и зависимости их от различных факторов была проведена эксперим. работа на установке, известной из работ Джиллиланда и Шервуда (Industr. Engng. Chem., 1934, 26, 516). Опыты проводились в адиабатич. условиях на системе вода — паро-воздушная смесь при постоянной весовой скорости стекающей по стенке колонны жидкости, равной 35 *кг/час*. Re изменялся от 2390 до 9095, а содержание пара в газе от 3 до 85 мол. %. Было отмечено, что скорость жидкости оказывает значительное влияние на процесс массо- и теплопередачи. Кроме того, при большой влажности газа коэфф. массопередачи зависит от p_{BM}/P не в первой степени, а в степени, равной 0,83. Поэтому ур-ния Джиллиланда и Шервуда, а также Чильтона и Кольбурна, выведенные на основе пленочной теории, неприменимы. Найдено, что интенсивность теплопередачи зависит от того же отношения в степени — 0,27, что не было учтено ранее (см. Chilton T. H., Colburn A. P., Industr. Engng Chem., 1934, 26, 1183). В результате обработки эксперим. данных были найдены следующие ур-ния: $(k_G RTd/D)\ p_{BM}/P^{0{,}83} = 0{,}021\ Re^{0{,}83} Sc^{0{,}44}$, где: k_G — коэфф. массопередачи для пленки газа в *кг/м²час атм*; R — газовая постоянная в *м³атм/кг* °K; T — абс. т-ра в °K; d — диаметр колонны в *м*; D — коэфф. диффузии в *м²/час*; p_{BM} — средне-логарифмич. значение парц. давления недиффундирующего газа в газовой пленке в *атм*; P — общее давление в *атм*; Sc — число Шмидта. Для безразмерных факторов тепло- и массопередачи: $j_н = (h/cG)\ Pr^{2/3} (p_{BM}/P)^{-0{,}27}$ и $j_D = (k_G p_{BM} M_m / G)\ Sc^{2/3} (p_{BM}/P)^{-0{,}17}$, где: $j_н$ — фактор

теплопередачи; j_D — фактор массопередачи; c — уд. теплоемкость в *ккал/кг град°* С; G — весовая скорость в *кг/м²час*; M_m — мол. вес паро-газовой смеси; h — конвективный коэфф. теплоотдачи в *ккал/м²час град*. Ю. Д.

34777. Данные к расчету ректификационных колонн. Шомло (Adatok rektifikáló oszlopok számításához. Somló József), Magyar kémik. lapja, 1955, **10**, № 1, 19—23 (венг.)

Отмечено, что на локальный к. п. д. тарелки в ректификационных колоннах в основном влияет механизм барботажа пузырьков пара через слой жидкости на тарелке и величина уноса. Для изучения этого влияния была смонтирована эксперим. установка, на которой изучалось расстояние действия пузырей в зависимости от скорости газа, высоты слоя барботажа, уд веса жидкости и поверхностного натяжения. Под расстоянием действия пузыря (РДП) понималось расстояние между отверстием для барботирования (прорезь в колпачке) и наружным краем возникающего пузыря. Опыты проводились в основном на системе воздух — вода. В качестве распределительного устройства для газа испытывался колпачок с различной формой прорезей. Найдено, что РДП увеличивается при увеличении скорости газа до известного предела, а затем остается постоянным. Этому пределу для изучаемой системы соответствует скорость воздуха в свободном сечении колонны порядка 0,32—0,35 *м/сек*. Замечено, что при глубине барботажа 20—40 *мм* РДП практически не меняется и остается равным 30 *мм*. Следует отметить, что при постоянной скорости газа РДП сначала падает с ростом уд. веса жидкости, а затем растет, при этом миним. значение РДП для различных скоростей газа соответствует уд. весу жидкости 1,1 *г/см³*. Практически поверхностное натяжение жидкости не влияет на РДП. Величина уноса наблюдалась визуально по наличию капель жидкости, попадающих на белую фильтровальную бумагу, кот рая устанавливалась на некотором расстоянии от поверхности жидкости. При этом за критерий оценки уноса при данной скорости газа принималось такое миним. расстояние между жидкостью и бумагой, когда не наблюдалось появления брызг на последней. Для увеличения точности визуальных наблюдений жидкость на тарелке подкрашивалась краской. Найдено, что унос не пропорционален линейной скорости газа в колонне, а имеет ярко выраженный минимум для изучаемой системы при скорости воздуха $\sim$ 0,25 *м/сек*. Как показали опыты, унос уменьшается при увеличении слоя барботажа на тарелке, однако это увеличение слоя приводит к росту сопротивления колонны. Приведено подробное описание установки и методики постановки эксперимента. Ю. Д.

34778. Необходимые знания о работе насадочных колонн. Зенз (What every engineer should know about packed tower operations. Zenz F. A.), Chem. Engng (N. Y.), 1953, **60**, № 8, 176—184 (англ.)

Указывается, что для правильного конструирования и эксплуатации насадочных колонн в первую очередь необходимо знание зависимости гидравлич. сопротивления аппарата от скорости газа и плотности орошения при нормальном режиме работы колонны и при захлебывании. Разобран вопрос работы насадочных колонн при низких и высоких плотностях орошения и влияния плотности орошения на смачивание насадки. Приводится расчет насадочной колонны. С. К.

34779. Относительная характеристика ситчатых и колпачковых тарелок. Джонс, Пайл (Relative performance of sieve and bubble — cap plates. Jones J. B., Pyle C.), Chem. Engng, Progr., 1955, **51**, № 9, 424—428 (англ.)

Выполнено сравнительное исследование работы ситчатых (СТ) и колпачковых (КТ) тарелок диам. 440 *мм* СТ выполнены из листовой нержавеющей стали толщиной 1,6 *мм* и снабжены перфорированными отверстиями диам. 3,2 *мм*, размещенными с шагом 9,5 *мм*; свободное сечение СТ равно 6,7%. КТ снабжена 5 колпачками диам. 114 *мм*, размещенными в шахматном порядке на расстоянии 150 *мм* один от другого; колпачки имели прямоугольные прорези высотой 25 *мм*; площадь отверстий в одном колпачке равна 44,3 *см²*. Опыты проводились в колонне с тремя тарелками; расстояние между ними могло изменяться от 150 до 600 *мм*. Для работы использована смесь уксусной к-ты и воды; все опыты проводились при полном возврате флегмы и при атмосферном давлении. При обработке опытных данных в качестве аргумента использован параметр $F = 0{,}84u\rho^{1/2}$ (u, *м/сек* — линейная скорость паров, отнесенная к полному сечению колонны; ρ, *кг/м³* — уд. вес пара). Установлено: 1) гидравлич. сопротивление СТ и КТ в области малых значений F ($<0{,}4$) одинаково, но с возрастанием F сопротивление КТ становится значительно бо́льшим, чем для СТ; так, при $F = 0{,}5$ сопротивление одинаково, если слой жидкости на СТ 38 *мм*, а глубина погружения прорезей колпачков КТ 25 *мм*; 2) к. п. д. СТ при $F = 0{,}4$ на 10% выше, чем для КТ; с возрастанием F до 1,7 к. п. д. для обеих тарелок сближаются, остаются постоянными в области $F = 1{,}7 \div 2{,}2$, а затем резко падают; 3) унос жидкости с СТ в области $F < 1{,}9$ на 20% превышает таковой для КТ, причем отмечается непрерывное возрастание уноса пропорционально $(F)^4$; для КТ до значения $F = 1{,}9$ унос возрастает медленно, а при $F > 1{,}9$ возрастает пропорционально $(F)^{17}$, т. е. очень резко. Стоимость СТ ниже, чем КТ; так, для колонны диам. 1830 *мм* с 40 тарелками при расстоянии между ними 300 *мм* стоимость СТ вдвое ниже стоимости КТ. Поэтому в США начинают все в больших масштабах применять СТ. Ю. П.

34780. Расчет процесса ректификации. Применение графического метода Мак-Кеба и Тилле. Гао Цзянь-хун (精餾的控制·麥開培一推爾圖(Mc Cabe-Thiele)圖解法的應用·高劍虹),化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 11, 543—549 (кит.)

34781. О некоторых исследованиях абсорбционных колонн. Сообщение I. Гийе, Гийе, Мюллер (Über einige Untersuchungen an Absorptionskolonnen. 1. Mitt. Guyer A., Guyer A., Jr, Müller F.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 6, 1545—1553 (нем.)

Теоретическое и эксперим. исследования распределения конц-ий по высоте насадочной абсорбционной колонны. Полагая, что доминирующую роль играет сопротивление массопередаче в газовой фазе, а равновесие между жидкостью и газом при малых конц-иях описывается законом Генри, выведено следующее ур-ние, выражающее распределение конц-ии жидкости по высоте h колонны: $\ln[X(1 - H'\cdot G/L) + Y_e\cdot G/L] + C' = -h/(CS)$, где $1/(CS) = (1 - H'G/L)\,K_g aSP/G$; X — конц-ия жидкости, моль/моль; H' — константа Генри, G — расход инертного газа, моль/час; L — расход орошающей жидкости, моль/час; K_g — коэфф. массопередачи, *моль/час м³ атм*; a — уд. поверхность насадки, *м²/м³*; S — площадь сечения колонны, *м²*; P — общее давление, *атм*; Y_e — конечная конц-ия газа, моль/моль; G' — константа. Величина CS — мера эффективности колонны. Для малых значений Y_e установлена линейная зависимость между $\ln X$ и $1/(CS)$. Приведены результаты опытов по абсорбции аммиака из воздуха водой, выполненных в колонне диам. 100 *мм*, заполненной на высоте 2050 *мм* кольцами Рашига размером 10 *мм*. Пробы жидкости отбирались по высоте колонны через каждые 25 *см*. В соответствующих сечениях измерялись т-ра и давление. Параметры режима варьи-

ровались в следующих пределах: расход воздуха 283—690 моль/час, расход воды 616—3190 моль/час, т-ра 15—36,5°, конц-ия аммиака в смеси, подаваемой в колонну, 2,65—16,5 мол. %. Установлена линейная зависимость величины CS от фактора абсорбции $H'G/L$. В. К.

34782. О некоторых исследованиях абсорбционных колонн. Сообщение II. Гийе, Гийе, Мюллер (Über einige Untersuchungen an Absorptionskolonnen. 2. Mitt. Guyer A., Guyer A., Jr, Müller F.), Helv. chim. acta, 1955, **38**, № 6, 1553—1560

Опыты по абсорбции аммиака из воздуха водой проводились в 2 колоннах: диам. 100 *мм* с насадкой из колец Рашига размером 10 *мм* и диам. 200 *мм* с кольцами размером 15 *мм*. Высота слоя насадки 1200 *мм*. Содержание аммиака в воздухе составляло ~3%, расход воздуха 600—2000 $м^3/м^2$ *час*, расход воды 2000—7000 *кг/м²час*. Данные опытов показали, что величина CS, которая может быть принята в качестве меры эффективности колонны, находится в линейной зависимости от величины G/L (G — расход инертного газа и L — расход орошающей жидкости), т. е. для характеристики системы достаточно 2 эксперим. определений при разных расходах газа и жидкости. С помощью величины CS может быть определена потребная высота колонны. На основании теоретич. соображений выведена зависимость $HTU = CS(1 - H'G/L)$, где H' — константа Генри. Показано, что справедлива зависимость $HTU = a + (b - a)(H'G/L) - b(H'G/L)^2$, где a и b — константы. В. К.

34783. Пена как средство газовой абсорбции. Хелсби, Берт (Foam as a medium for gas absorption. Helsby F. W., Birt D. C. P.), J. Appl. Chem., 1955, 5, № 7, 347—352 (англ.)

Проведено исследование процесса абсорбции CO_2 моноэтаноламином (I) и щелочью из бедной газовой смеси, содержащей 1,5% CO_2, в аппарате пенного типа. Аппарат (см. рис.) состоит из цилиндрич. корпуса *1* и вставленного в него полого цилиндра *2*, в нижнюю часть которого вмонтирована пористая керамич. пластинка *3*. Абсорбирующая жидкость подается на пластинку через ряд отверстий *4*. Образующаяся пена поднимается вверх по внутреннему цилиндру и перетекает через его края во внешний цилиндр, откуда и отводится. Указывается, что основным недостатком данного аппарата является его высокое гидравлич. сопротивление. Замена керамич. пластинки трубчатым диффузором, состоящим из 7000 трубок диам. каждая 0,6*мм*, или металлич. пластинкой, собранной из отдельных фасонных ячеек, позволяет резко снизить гидравлич. сопротивление аппарата. Указывается, что применение I дает лучшие результаты по сравнению со щелочью, обеспечивая лучшее качество пены в широком диапазоне изменения скоростей газа. С. К.

34784. Молекулярные «сита» как новые адсорбенты.— (Molecular sieves new selective adsorbent announced by Linde.—), Chem. Engng Progr., 1954, 50, № 12, 68, 70 (англ.)

Описаны новые адсорбенты — обезвоженные алюмосиликаты Na и Ca ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ и $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). При удалении кристаллизационной влаги из этих в-в сохраняется их кристаллич. структура, причем остаются пустоты, которые были заполнены H_2O; размер пор в $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ составляет 4А, а в $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ — 5 А. Адсорбенты удерживают только те молекулы, размер которых меньше диаметра пор и которые могут проникнуть в пустоты. Влага поглощается ими в бо́льших кол-вах и при меньшем ее содержании в газе, чем это делают силикагель и алюмогель. Достоинством новых адсорбентов является то, что не требуется отводить теплоту адсорбции: это упрощает конструкцию аппаратуры и уменьшает эксплуатационные затраты. Адсорбенты имеют большое сродство к полярным молекулам и легко отделяют их от неполярных, даже при одинаковых размерах молекул; таким же образом ведут они себя в отношении ненасыщ. молекул. Капельная влага не разрушает адсорбентов: после высушивания они восстанавливают свои свойства. Допустим нагрев до 600°; для десорбции влаги достаточен нагрев до 150—300°. Адсорбенты применены для разделения *н*-тетрадекана и бензола, *н*-гептана и метилциклогексана, для очистки изопентана и др. Ю. П.

34785. Молекулярные «сита» как новые адсорбенты. Брайен (Molecular «Sieves» offer new separation process. Brien Eugene B.), Petrol. Engr, 1955, 27, № 3, C35—C36 (англ.)

34786. Ионный обмен между компонентами, один из которых находится в малой концентрации. Хистер, Филлипс, Филдс, Коэн, Раддинг (Ion exchange of trace components. Hiester Nevin K., Phillips Russell C., Fields Earl F., Cohen Raymond K., Radding Shirley B.), Industr. and Engng Chem., 1953, 45, № 11, 2402—2412 (англ.)

Разделительная установка состоит 1) из секции насыщения, в которой исходный р-р, содержащий ионы А и В, движется противотоком к смоле, обогащаемой ионом В, а р-р обогащается ионом А; 2) секции вытеснения, в которой смола обрабатывается вытесняющим р-ром, обогащаемым ионом В. Дана зависимость теоретич. степени извлечения от чистоты обогащенного р-ра. Трудности осуществления непрерывного противоточного контакта р-ра с ионообменной смолой обусловили применение прерывной схемы, состоящей из серии последовательных смешений и разделений фаз. Описывается автоматически действующая установка такого типа из 10 стадий. Аппаратура испытана разделением ионов Li и K, взятых в питающем р-ре в малых конц-иях по отношению к иону Н. Смола для вытеснения обрабатывалась также ионом Н. Опытные данные сравниваются с результатами вычислений по предложенным соотношениям. Согласие между предсказанными и опытными данными удовлетворительное. Разработанная аппаратура может быть также полезна для других процессов, включающих контакт между жидкостью и твердым материалом, как напр. адсорбция, катализ и др. Я. З.

34787. Способы проведения ионообмена. Часть I. Предварительные расчеты на основе эмпирических данных. Беккер, Бост (Verfahrenstechnik des Ionenaustausches. I. Teil: Vorausprojektierung auf empirische Grundlage. Becker-Boost Erich H.), Chem.-Ingr-Techn., 1955, **27**, № 10, 579—596 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассматриваются вопросы проведения процесса ионообмена и его расчета. Рассмотрены преимущества и недостатки различных способов ведения процесса (периодич., непрерывный и полунепрерывный), терминология и основные понятия. Обсуждаются вопросы, связанные с производительностью аппаратов, их гидравлич. сопротивлением и т. д. Основные расчеты иллюстрируются числовыми примерами. Библ. 93 назв. В. Р.

34788. Экстракция в системе жидкость — жидкость. Часть IV. Дальнейшее изучение удерживающей способности насадочных колонн. Гейлер, Робертс, Пратт. Часть V. Дальнейшее изучение поведения капель в насадочных колоннах. Часть VI. Частные пленочные коэффициенты для насадочных колонн. Гейлер, Пратт (Liquid-liquid extraction. Part IV. A further study of hold-up in packed columns. Gayler R., Roberts N. W., Pratt H. R. C. Part V. Further studies of droplet behaviour in packed columns. Part VI. Individual film coefficients on an area basis for a packed column. Gayler R., Pratt H. R. C.), Trans. Instn Chem. Engrs, 1953, **31**, № 1, 57—68, 69—77, 78—93 (англ.)

IV. На различных системах жидкость — жидкость в колоннах диам. 150—300 *мм* с насадкой из колец Рашига размером от 12,7 до 38 *мм* проведено исследование удерживающей способности (УС) насадки. При обработке эксперим. данных было получено ур-ние для расчета УС. Указывается, что УС является функцией фазовых скоростей потоков. Приводится номограмма для определения «предельной» скорости потока, обеспечивающей максим. УС. Указывается, что эта «предельная» скорость составляет 50—70% от скорости захлебывания аппарата. При проектировании аппаратов рекомендуется подсчитывать диаметр, исходя из 15—20% УС.

V. Для систем этилацетат — вода и метилизобутилкетон — вода в насадочной колонне определены средние размеры образующихся капель и выведено ур-ние для определения их диаметра. Указывается, что средний диаметр капель (СДК) зависит от характеристич. скорости, удерживающей способности и физ. свойств жидкости. Найдено, что СДК заметно увеличивается, если фазы взаимно не насыщены. Наличие нераспределенного растворенного в-ва в р-рителе увеличивает размер капель. Если нераспределенное растворенное в-во находится в водяной фазе, то его присутствие на СДК не сказывается.

VI. В насадочной колонне диам. 102 *мм*, заполненной кольцами Рашига размером 12,7 *мм*, проведено исследование процесса экстракции на системе этилацетат — вода. Были определены частные пленочные коэфф. массопередачи и установлено, что скорость потока непрерывной фазы не оказывает влияния на их величину. Скорость дисперсной фазы (при низких скоростях) резко увеличивает оба пленочных коэфф. массопередачи. Отмечается, что процесс массопередачи осуществляется главным образом посредством турбулентного переноса в-ва, а не молекулярной диффузии. Приводятся расчетные ур-ния для пленочных коэфф., включающие относительную скорость фаз и средний диаметр частиц. Указывается, что приводимые ур-ния дают наиболее точные результаты при удерживающей способности дисперсной фазы порядка 10%. С. К.

34789. Данные по массопередаче при экстракции фурфуролом. Гаруин, Барбер (Mass transfer data for furfurol extraction. Garwin Leo, Barber Edwin C.), Petrol. Refiner, 1953, **32**, № 1, 144—148 (англ.)

Изучен процесс одноступенчатой, равновесной, противоточной экстракции. Работа проводилась в насадочной колонне диам. 50,8 *мм*, заполненной на 2,44 *м* фарфоровыми кольцами Рашига размером 6,4 *мм*, при т-ре 100°. Выход очищ. масла в опытах колебался от 50 до 99 об.%. В опытах изменялись: отношение растворитель — масло (1,0÷3,5) и скорость масла (1,3÷4,6 *м/час*). Найдено, что независимо от скорости масла и отношения растворитель — масло высота, эквивалентная одной теоретич. тарелке, составляла в опытах 1,25 *м*. С. К.

34790. Экстрактор с наклонным противоточным испарителем. Шевелев В. А., Баньковский А. И., Мед. пром-сть СССР, 1955, № 3, 29—31

Предлагается конструкция экстрактора с наклонным противоточным испарителем, позволяющая уменьшить продолжительность термич. воздействия на экстракт и увеличить выход при извлечении растительных лекарственных и других нестойких в-в. Удлиненный противоточный испаритель может быть использован в случае, если сок подвергается последующей длительной упарке. К. С.

34791. Одновременная передача тепла и массы в неизотермических системах. Сушка в потоке газа материалов с небольшой влажностью. Ван-Ардел (Simultaneous heat and mass transfer in a nonisothermal system: Througflow drying in the low moisture range. Van Arsdel W. B.), Chem. Engng Progr., Sympos. Series, 1955, **51**, № 16, 47—58 (англ.)

Рассмотрена кинетика сушки (С) материалов с малой влажностью в потоке сухого газа (воздуха) в сушилках периодич. и непрерывного действия (соответственно с нестационарным и стационарным процессами), когда фактором, ограничивающим скорость процесса, является сопротивление диффузии внутри материала. Из рассмотрения дифференциального ур-ния нестационарного процесса С при некоторых допущениях получены расчетные ур-ния в интегральной форме и указан порядок численных расчетов процесса С, которые иллюстрируются примерами. Рассмотрены особенности и сравнительная эффективность некоторых типов сушилок, в частности для зерновых продуктов (рис, пшеница и др.). А. Р.

34792. Сушка перегретым паром. Шонидзор (Drying with superheated steam. Sjenither F.), Ingenieur (Utrecht), 1953, **65**, № 24, 44—45 (англ.)

Проведено сравнение процесса сушки воздухом и перегретым паром. Сделан вывод, что сушка воздухом более эффективна, чем сушка перегретым паром. См. также РЖХим, 1954, 17603. С. К.

34793. Достижения в производстве вакуум-сушильных шкафов. Вернуа (Fortschritte im Bau von Vakuum-Trockenschränken. Vernois G.), Vakuum-Technik, 1955, **4**, № 4—5, 79—81; Chem. Rundschau, 1955, **8**, № 22, 472—473 (нем.)

Приведено описание вакуум-сушильных шкафов (ВШ) непрерывного действия, состоящих из нескольких расположенных друг над другом отделений, каждое из которых имеет загрузочную дверцу, подвод теплоносителя и вакуума и работает независимо от других отделений. Непрерывность работы ВШ достигается благодаря последовательной загрузке и выгрузке материала из отделений. Теплоносителем служит горячая вода или масло, циркулирующее в пространствах между отделениями. Описывается также ВШ с выдвигающимися противнями, который обогревается паром, циркулирующим в двойном дне каждого противня, вследствие чего достигается бо́льшая скорость сушки, чем в ВШ, описанном выше. Выдвигание, опускание и подъем противней производится с помощью спец. элеватора. Указывается, что ВШ непрерывного действия обеспечивают более равномерный прогрев высушиваемого продукта и являются более экономичными, чем все периодически работающие ВШ. Н. Б.

34794. Испарение с поверхности твердого тела в воздушный поток. Оуэн, Ормрод (Evaporation from the surface of a body in an airstream. Owen P. R., Ormerod A. O.), Aeronaut. Res. Council. Repts and Mem., 1954, № 2875, 1—42 (англ.)

На основании аналогии между процессами переноса кол-ва движения, тепла и в-ва рассмотрен перенос

разбавленного газа в двухмерном воздушном потоке (ВП) к трем различным поверхностям: 1) плоской пластине, параллельной газовому потоку; 2) крылу самолета; 3) плоской пластине, удаленной от ребра атаки. Установлено, что для ламинарного пограничного слоя перенос в-ва определяется параметром j/ν (где j — коэфф. молекулярной диффузии, ν — коэфф. кинематич. вязкости воздуха), который аналогичен Pr при теплопередаче; для плоской пластины скорость переноса в-ва пропорциональна $(j/\nu)^{2/3}$. Для турбулентного пограничного слоя влияние молекулярной диффузии через ламинарный подслой и промежуточный слой оказывается довольно существенным; для этого случая дано приближенное решение, результаты которого хорошо согласуются с решением Сетона (Sutton O. G., Proc. Roy. Soc., 1934, **146A**), если считать $j/\nu = 1$, а также с опытными данными, полученными при сублимации камфоры, тимола и нафталина в ВП (для этих в-в $j/\nu \approx 0{,}35$). Показано, что в случае сублимации делаемое обычно допущение о насыщении пограничного воздушного слоя парами испаряющегося в-ва вполне оправдывается. Предложен приближенный метод определения коэфф. молекулярной диффузии j и приведены значения коэфф. для вычисления j для 74 органич. соединений в соприкосновении воздухом, CO_2 и H_2, а также для 22 пар других газов. Сообщены результаты опытов по сублимации камфоры, нафталина и тимола в ВП, проведенных в аэродинамич. трубе при скоростях воздуха 13,6—58 *м/сек*; они хорошо соответствуют теоретич. выводам. Исследовано влияние высоты над уровнем моря на скорость сублимации: с возрастанием высоты скорость резко падает. Ю. П.

34795. Кинетика процессов измельчения. I. II. Теймер (Über die Kinetik von Zermahlungsvorgängen. I. II. Theimer O.), Kolloid-Z., 1953, **132**, № 2/3, 134—141; **133**, № 1, 44—50 (нем.)

Рассмотрена кинетика измельчения (КИ) материалов в шаровой мельнице. Проведена аналогия между КИ, при которой мелкие частицы не удаляются из рабочего пространства мельницы, и кинетикой хим. р-ции, т. е. измельчение и агрегирование частиц при работе шаровой мельницы рассматриваются как прямая и обратная хим. р-ции. КИ охарактеризована тремя основными величинами, являющимися функциями времени: R_x — весовым процентом частиц с диаметром больше x; $H_x = dR_x/dx$ — закономерностью распределения размеров частиц; $H_{xx'}$ — кол-вом частиц с диаметром x, превращающихся в единицу времени в частоцы с диаметром $x' < x$. По аналогии с хим. кинетикой автор вводит понятия коэфф. скорости $h_{xx'}$ и порядка р-ции, определяемых, в случае р-ции 1-го порядка, ур-ниями $H_{xx'} = H_x h_{xx'}$; $h_{xx'} = \text{const}$. В простейшем случае $R_x^t = R_x^0 \exp(a_z t)$, где t — время измельчения, a_x — коэфф., не зависящий от x и t. Анализ КИ, описываемой ур-нием 1-го порядка, приводит к следующим выводам: для процесса агрегирования частиц $(x < x')$ величина $h_{xx'} = 0$; для процесса измельчения частиц $(x > x')$ величина $h_{xx'} \neq 0$; для данной мельницы и измельчаемого материала фракционный состав продукта измельчения не зависит от состава исходного материала. Описан метод приближенного решения ур-ний КИ для порядка реакций выше 1. Рассмотрена связь между механизмом процесса измельчения и значениями параметров b и c, входящими в ур-ние Розина-Раммлера $R = 100 \exp \times (-bx^c)$. В общем случае, когда $c > 1$, с увеличением c возрастает тенденция к раскалывающему действию на измельчаемый материал, а при малых c проявляется тенденция к истиранию этого материала. В качестве примера проанализирован процесс измельчения кварцевого песка. В. К.

34796. О рациональном описании и оценке процессов измельчения в мельницах. Хюттиг, Эберзольд, Залес (Über eine sinnvolle Beschreibung und Beurteilung von Zermahlungsvorgängen und Mahlanordnungen. Hüttig G. F., Ebersold W., Sales H.), Radex Rundschau, 1953, № 9/10, 489—493 (нем.; рез. англ., франц.)

Предложено применять для описания и оценки процессов измельчения следующие показатели: 1) результаты ситового анализа, характеризующие весовое содержание D (в %) зерен, проходящих через сита с различной величиной отверстий; если через x обозначить переменные диаметры зерен, то ситовый анализ даст для каждого значения x вес. % зерен в смеси, диам. которых равен или меньше x, т. е. $D = f(x)$; 2) частота H, характеризующая вес. % зерен в смеси, диаметр которых точно равен x, т. е. $H = f'(x)$; 3) скорость измельчения M, характеризующая для каждого x изменения за время Δt вес. % зерен, диаметр которых равен или меньше x, т. е. $M = \Delta D / \Delta t$; 4) изменение частоты V, характеризующее для каждого x направление и размер изменения за время Δt вес. % зерен, диаметр которых равен x; это изменение происходит за счет убывания некоторого кол-ва зерен диаметра x из-за их измельчения и за счет прироста некоторого кол-ва зерен диаметра x из-за измельчения более крупных зерен, диаметр которых больше x, т. е. $V = (\Delta H_y / \Delta t) - (\Delta H_x / \Delta t)$, где ΔH_x и ΔH_y — изменение частоты за время Δt для зерен, диаметр которых равен x и соответственно y, причем $y > x$; 5) скорость распада Z, характеризующая вес. % зерен диаметра x, которые за врема Δt измельчались, т. е. $Z = \Delta H_x / \Delta t$; 6) скорость пополнения B, характеризующая вес. % зерен диаметра x, которые образовались за время Δt в результате измельчения более крупных зерен, т. е. $B = \Delta H_y / \Delta t$. Если для всех указанных выше показателей принимать Δt постоянным, а переменной величиной принять диаметр зерна x, то можно получить для каждого показателя две кривых: одну для начального момента, другую для конечного момента по истечении времени измельчения Δt. Если принять Δt переменным, то для каждого показателя можно получить пучок кривых (каждая для определенного диаметра x), показывающих характер его изменения по времени. Приведены кривые (для постоянного Δt и переменного Δt) указанных показателей при измельчении кварца и талька. Е. Х.

34797. Новое в кинетике процессов измельчения. Залес, Хюттиг (Neuere Ergebnisse über die Kinetik von Zerkleinerungsvorgängen. Sales H., Hüttig G. F.), Staub, 1954, № 37, 363—371 (нем.)

Вводится понятие «спектра связей» (СС), т. е. соотношения между силами всех действующих в реальном теле связей. Естественно, что поведение твердого тела зависит от СС, характерного для его структуры, а по кинетике измельчения можно делать выводы относительно структуры измельчаемого тела и его СС. В идеализированном продукте, состоящем из зерен одинаковой величины, формы и состава, скорость распада зерен в измельчающем оборудовании должна быть одинаковой на всем протяжении процесса измельчения, т. е. в одинаковые промежутки времени должна быть измельчена одна и та же доля находящихся в продукте целых зерен. Величина этой доли характеризуется так называемым коэфф. скорости измельчения K. Если через H_0 и H обозначить кол-во зерен в начале измельчения и через время t, то $\ln H = \ln H_0 - Kt$. Эта закономерность имеет два ограничения: 1) она верна лишь

при наличии в измельчаемом продукте большого числа отдельных зерен; в ходе измельчения их кол-во уменьшается и в определенный момент оно доходит до значения, ниже которого эта закономерность уже будет недействительна; 2) она верна лишь в предположении, что вероятность распада в процессе измельчения не изменяется. В действительности же в процессе измельчения происходят изменения, влияющие на *K* (либо уменьшение степени заполнения мельницы при непрерывном отводе измельченного продукта, либо обогащение содержимого мельницы измельченным продуктом, если он не отводится, что мешает процессу измельчения). При эксперим. проверке теоретич. положений исходным продуктом служил кварцевый песок, который можно считать гомог. и имеющим одинаковый СС. Измельчение производилось на шаровой мельнице емк. 1 *дм*^{3} со стальными шариками диам. 9 *мм*. Эксперименты были проведены над песком различной зернистости и в основном подтвердили теоретич. предположения в отношении кинетики измельчения. Величина *K* оказалась непостоянной: в течение первых 15 мин. дробления она имела бо́льшее значение; это соответствует неидеальному СС в общей массе песка, т. е. наличию в нем некоторого кол-ва зерен с более слабыми связями, которые легче разрушаются. Величина *K* по истечении 15 мин. имела переменное значение для тех зерен, число которых в процессе измельчения убывает, что подтверждает предположение о миним. кол-ве зерен, необходимом для соблюдения выведенной закономерности. Подтверждается также влияние на *K* изменения гранулометрич. состава всей массы в процессе измельчения. Е. Х

34798. Распределение измельчаемых частиц по размерам. Тейлор (The size distribution of broken solids. Taylor John), J. Inst. Fuel, 1953, 26, № 152, 133—138 (англ.)

На различных материалах проведены опыты по дроблению и изучено распределение частиц по размерам. Указывается, что полученные после простого дробления частицы могут быть разбиты на две части: частицы, распределяющиеся по размерам по закону Гаусса, и частицы с распределением по Годену. Отмечается, что распределение по Годену применимо лишь к твердым негранулированным частицам. Обсуждена возможность применения выведенных закономерностей к процессам непрерывного дробления при получении тонкоизмельченных материалов. С. К.

34799. Ударное действие шара, падающего на измельчаемый материал. Процесс размалывания на шаровой мельнице. Мори, Кодзё (粉砕層に及ぼす球の衝撃作用・ボールミルの粉砕機構について．森芳郎，古城通志)，化學工學，Кагаку когаку, Chem. Engng, 1954, 18, № 4, 172—179 (япон.; рез. англ.)

В результате эксперим. исследований получена зависимость между глубиной проникновения в измельчаемый материал падающего стального шара и силой его удара. На основании опытных данных и теоретич. анализа конц-ии напряжений под падающим шаром выведено ур-ние для определения максим. напряжения, возникающего в измельчаемом материале при падении на него стального шара:

$$\sigma_{\text{макс}} = Ff\gamma D\,[6h\,(a - b\,\lg d)\,(e - e_0)\,(1\,/\,D + c/Z)]^{-1},$$

где F — коэфф. конц-ии напряжения под падающим шаром, f — коэфф. силы удара, γ — уд. вес материала шара, D — диаметр шара, h — глубина проникновения шара, d — средний диаметр частицы измельчаемого материала, e и e_0 — действительная пористость и предельная пористость измельчаемого материала, Z — высота падения шара, a, b, c — константы. На основании этого ур-ния многие эмпирич. данные, получаемые при работе шаровых мельниц, могут быть точно объяснены. Л. Р.

34800. Ударная мельница. Достижение современной техники измельчения. Торлах (Die Prallmühle. Eine neuzeitliche Entwicklung auf dem Gebiete der Zerkleinerungstechnik. Torlach A.), VDI-Zeitschrift, 1955, 97, № 15/16, 493—496 (нем.)

34801. Мельницы для весьма тонкого размола материалов.— (Mühlen für sehr feine Vermahlungen.—), Brennstoff-Chemie, 1955, 36, № 7/8, Techn. Umschau, 39 (нем.)

Описываются различные типы малогабаритных производственных и лабор. мельниц с электрич. приводом, которые могут быть успешно использованы для весьма тонкого размола или смешивания сухих, влажных и пластич. материалов. Подобные открытые мельницы являются в сущности механизированными ступками из фарфора, стали, агата и т. п. диам. 150—700 *мм* и оборудованы соответствующими пестиками. Электрич. привод ступки осуществляет вращательное движение последней вокруг ее оси. При остановке мельницы пестик свободно может подниматься и откидываться назад и ступка может быть снята с подставки, быстро опорожнена и легко очищена. Приводится также и совершенно закрытый тип мельницы, работающей по аналогичному принципу. П. Ф.

34802. Мокрое грохочение. Буллок (Wet screens. Bullock H. Leslie), Chem. Engng, 1955, 62, № 6, 185—190 (англ.)

Указаны конструкции плоских качающихся грохотов (Г) с электрич. вибраторами, эксцентриковыми механизмами для сообщения вертикальных или горизонтальных (гирационных) качаний, инерционными механизмами с применением дебалансов. Гирационные Г, а также Г с электрич. вибраторами, целесообразно применять при небольшом содержании твердого в-ва в суспензии; гирационные Г, кроме того, применяются для отделения волокнистого материала из жидкости, так как волокнистый материал при таком движении свертывается в шарики; инерционные и эксцентриковые Г применяются для удаления жидкости с поверхности твердых частиц. Приведены общие соображения об эффективности действия Г в зависимости от длительности и интенсивности обработки материала на Г. Дана таблица производительности Г и характеристика сит для материалов, подвергаемых мокрому грохочению. Е. Х.

34803 К. Гидравлика трубопроводов. Руководство для практических расчетов. Изд. 2-е, переработ. Рихтер (Rohrhydraulik. Ein Handbuch zur prakt. Strömungsberechng. 2. verb. Aufl. Richter H., Berlin, Göttingen, Heidelberg, Springer, 1954, XI, 328 S., 34. 50 DM) (нем.)

34804 К. Термодинамические свойства воды и водяного пара. Таблицы и диаграммы (Учеб. пособие для вузов). **Вукалович М. П.** Изд. 5-е М., Машгиз, 1955, 92 стр., илл., 9 р.

34805 К. Эндотермическое оборудование. Регенераторы, теплообменники, сушильные аппараты, выпарные аппараты, инжекторы. Такшонь (Hőfelhasználó berendezések. Hőtárolók, injektorok hőcserélők, szárítók, beparlók. Taksony György, Budapest, 1954 (1955), 129 l., 24 ft.) (венг.)

34806 К. Дистилляция многокомпонентных неидеальных жидких смесей. Ньюл (Többkomponensű és nem ideális folyadékelegyek leparlása. Nyul Gyula, Budapest, 1954 (1955), 116 l., 21 ft.) (венг.)

34807 Д. О нелинейных дифференциальных уравнениях в связи с химическими проблемами. Хун (Egy kémiai problémával kapcsolatos nemlineáris differen-

ciálegyenletről. Huhn Péter, Kand. ertekezes tézisei. Tud. Minősítő Bizottság, Budapest, 1954 (1955), Magyar nemzeti bibliogr., 1955, № 2, 52 (венг.)

34808 Д. **Изучение процесса фильтрации запыленного воздуха в фильтрах из пористого металла. Денисенко Г. Ф.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. ин-т хим. машиностр., М., 1955

34809 Д. **Исследование процессов перемешивания при растворении твердых тел. Подойма В. Д.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Всес. н.-и. хим.-фармацевт. ин-т, М., 1955

34810 Д. **Исследование процесса теплоотдачи при кипении водных растворов минеральных солей в выпарных аппаратах. Сердюков А. В.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. ин-т тонкой хим. технол., 1955

34811 Д. **Исследование изотопного состава равновесных фаз при дистилляции этилена, этана и метана. Ягодин Г. А.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Моск. хим.-технол. ин-т им. Д. И. Менделеева, Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, М., 1955

34812 Д. **Разделение промышленных смесей углеводородных газов методом непрерывной адсорбции. Платонов В. М.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. ин-т хим. машиностр., М., 1955

34813 П. **Способ отделения капелек тумана. Шитиль, Крольман** (Verfahren zur Abscheidung von Nebeln. Schytil Franz, Krollmann Hubert) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ГДР 7957, 20.10.54

Способ отделения капелек тумана с размером частиц 0,1—50 *мμ*, в частности состоящих из H_2SO_4, при умеренном перепаде давления отличается тем, что газ пропускают через влажный фильтр толщиной 5—20 *мм* с размером пор 20—220 *мμ*, со скоростью большей, чем соответствующая точке перегиба на логарифмич. диаграмме перепад давления — скорость. Точку перегиба определяют на модельной установке. Степень отделения капелек тумана 98% и выше. Г. Р.

34814 П. **Метод очистки жидкостей, применяемых для промывки газов. Грюнерт** (Verfahren zur Reinigung von Gaswaschflüssigkeiten. Grünert Horst), Пат. ГДР 3035, 3.02.53

Патентуется метод очистки жидкостей (Ж), которые содержат щел. соли аминокислот. Эти Ж применяются для поглощения при низкой т-ре H_2S из газов, содержащих CO_2, и регенерируются нагреванием. Метод отличается тем, что промывная Ж при нейтр. или кислой р-ции обрабатывается восстановителями в присутствии альдегидов или сначала очищается по указанному ранее методу (пат. ФРГ 680675), а затем восстанавливается. Г. С.

34815 П. **Аппарат для осветления жидкостей. Келли, Кивари** (Clarification apparatus. Kelly Earl M., Kivari Arthur M.) [Process Engineers Inc.]. Пат. США 2651615, 8.09.53

Аппарат состоит из отстойного разервуара для осветляемой жидкости и смонтированного в нем устройства для выноса оседающих на дно осадков в верхнюю часть резервуара с последующим их удалением с поверхности жидкости посредством перфорированных скребков. Устройство выполнено в виде воздушного подъемника (эрлифта), вертикально установленного в центре резервуара. Осевшие на дно резервуара осадки втягиваются в подъемник восходящим потоком осветляемой жидкости, поступающей по трубопроводу в нижнюю часть воздушного подъемника. Над входным отверстием для осадков в нижней части подъемника расположен отражающий экран для предупреждения рассеивания осадков в жидкости. Над экраном установлено устройство для аэрации жидкости, поступающей в резервуар. Е. Р.

34816 П. **Устройство для осаждения хлопьев. Картер** (Flocculation mechanism. Carter Ralph B. Jr) [Ralph B. Carter Co.]. Пат. США 2665248, 05. 01.54

Устройство для осаждения хлопьев из жидкости, протекающей вдоль осадительного бака, представляет ряд вращающихся мотовил, погруженных в обрабатываемую жидкость. Каждое мотовило состоит из пары колес, спицы, которых соединены лопастями, и приводится во вращение с помощью гибкой передачи от общего приводного механизма. А. Р.

34817 П. **Процесс и аппарат для разделения гранулированного материала на фракции в соответствии с их удельным весом. Фэруэтер, Раковский** (Process and apparatus for separating material according to its specific gravity. Fairweather H. G. C., Rakowsky V.). Англ. пат. 697268, 16.09.53

Процесс состоит из ряда последовательных операций разделения гранулированного материала (ГМ) на легкие и тяжелые фракции посредством промывки проточной водой подаваемого в резервуар материала. Выносимые водой через сливные желоба всплывшие на поверхность и плавающие непосредственно под ними фракции ГМ поступают на наклонные лотки-решета с ячейками соответствующих размеров и отсортировываются по своему уд. весу; сточная вода с остатками ГМ поступает обратно в резервуар. Е. Р.

34818 П. **Фильтрационный патрон и метод его изготовления** (Filterpaket und Verfahren zu seiner Herstellung) [Bendix Aviation Corp.]. Пат. ФРГ 932792, 8.09.55

Для изготовления патрона берут значительное число кружков из пористого материала, имеющих гофрированную поверхность и центральное отверстие, пропитывают эти кружки 40—60%-ным спирт. р-ром фенольной смолы, насаживают их на стержень и спрессовывают таким образом, чтобы каналы между соседними гофрированными поверхностями не были полностью закрыты. Затем собранный описанным способом патрон окунают в 5%-ный спирт. р-р фенольной смолы и нагревают для отверждения смолы, после чего готовый патрон снаружи полируют. В. Г.

34819 П. **Процесс и аппарат для отделения и (или) отведения материалов, способных намагничиваться. Бауэр** (Process and apparatus for the separation and/or conveying of magnetizable material. Bauer R.). Англ. пат. 705202, 10.03.54

Магнитный сепаратор для порошков, жидкостей или газов состоит из стационарной, многополюсной магнитной системы и подвижного постоянного магнита, создающего на поверхности стационарной системы подвижное магнитное поле, интенсивность которого изменяется непрерывно или ступенчато. Стационарная система состоит из ряда магнитных колец с одним полюсным выступом на каждом кольце. Между каждыми двумя магнитными кольцами находится немагнитное кольцо. В совокупности все кольца образуют цилиндрич. тело. Полюсные выступы соседних магнитных колец расположены в диаметрально противоположном направлении, а у каждой следующей пары магнитных колец они смещены по отношению к предыдущей паре на небольшой угол. Внутри стационарной системы находится стержневой магнит, который может быть приведен во вращение; при этом полюсы магнита последовательно становятся против полюсных выступов на магнитных кольцах, создавая у наружной поверхности стационарного цилиндрич. тела перемещающуюся в продольном направлении область наибольшей силы притяжения. В этой области перемещается материал, способный намагничиваться. Приведены различные варианты конструктивного устройства сепаратора. Е. Х.

34820 П. Применение, охлаждение и конструктивное оформление дисковой мельницы для непосредственного получения эмульсий. Эйрих (Verwendung, Ausbildung und Kühlung einer Scheibenmühle zur unmittelbaren Herstellung von Emulsionen. Eirich Willi) [Gustav Eirich und Wilhelm Eirich]. Пат. ФРГ 923911, 21.02.55

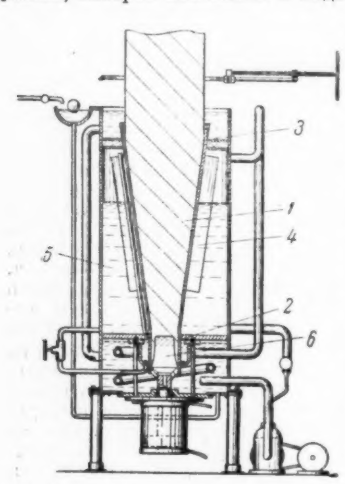
Патентуется центробежный эмульгатор (Э) для получения высокодисперсных эмульсий. Э представляет собой дисковую мельницу с одним неподвижным и одним вращающимся диском. Один диск имеет на поверхности радиальные ребра; иногда такими ребрами снабжаются оба диска. Очистка щелевого зазора между стенкой корпуса и дисками производится с помощью вращающейся лопатки. Регулирование т-ры, имеющее важное значение в процессе получения некоторых эмульсий, может быть осуществлено охлаждением стенки корпуса и внесением кусочков льда в поступающую на эмульгирование массу, а также нагреванием стенки корпуса паром или подачей пара через дюзы, установленные в неподвижном или вращающемся диске. Э отличается высокой производительностью, не требует предварительного получения грубой эмульсии и пригоден для работы с вязкими и пластич. материалами. Э может быть применен для получения эмульсий смолы и битума в воде. В. Р.

34821 П. Композиция, содержащая феноксисиланы (Composition of phenyl orthosilicates) [John B. Pierce Foundation]. Австрал. пат. 160815, 10.02.55

Жидкий теплоноситель состоит из смеси тетрафеноксисилана, тетрадифенилоксисилана и смешанного тетра-(фенокси)-(дифенилокси)-силана, взятых в таком соотношении, что на каждый атом Si приходится в среднем 0,4—3,6 феноксигруппы и соответственно 3,6—0,4 дифенилоксигруппы. Теплоноситель имеет высокую т-ру кипения, низкую т-ру плавления, обладает исключительной термостабильностью и вязкостью, удобными в эксплуатационном отношении. А. Ж.

34822 П. Машина для производства льда. Уотт (Freezing machine. Watt John R.). Пат. США 2639594, 26.05.53

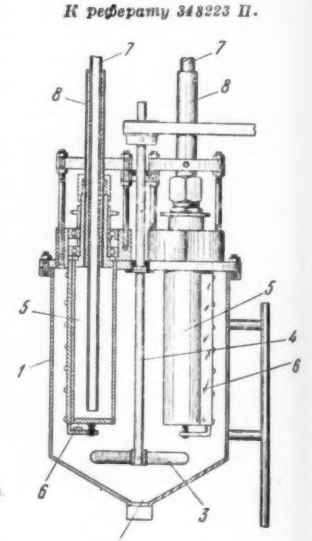
Машина для произ-ва льда (см. рис.) состоит из ячейки, которая выполнена в виде конуса (пирамиды) *1*, переходящего в верхней и нижней частях в невысокие цилиндры *2* и *3*. Конич. часть имеет теплопередающие ребра *4* на наружной стороне и окружена хладагентом *5*. В нижнем цилиндре размещен плунжер *6*. По заполнении конуса льдом плунжер поднимает его на некоторое расстояние, и в образующееся пространство кольцевого сечения между конич. частью блока льда и стенкой ячейки через верхний край последней поступает свежая вода, которая вновь замерзает, после чего процесс повторяется и над ячейкой постепенно образуется ледяной цилиндр. Ж. К.



34823 П. Аппарат для вымораживания влаги. Уэнзелбергер (Freezing apparatus. Wenzelberger Elwood Paul) [The Commonwealth Engineering Co. of Ohio]. Пат. США 2657549, 3.11.53

Аппарат для вымораживания влаги в форме чистых кристаллов льда из консистентных смесей, в котором смесь поступает в резервуар *1* (см. рис.) через отверстие *2*, перемешивается лопастями *3*, насаженными на вертикальный вал *4*, и омывает ряд вертикальных полых цилиндров *5*, внутри которых циркулирует хладагент. Кристаллы льда образуются на боковой поверхности и нижней плоскости *5*, откуда удаляются скребками *6* при относительном перемещении *5* и *6*. В *5* хладагент поступает по центральной трубе *7*, а выводится по наружной трубе *8*. Ю. П.

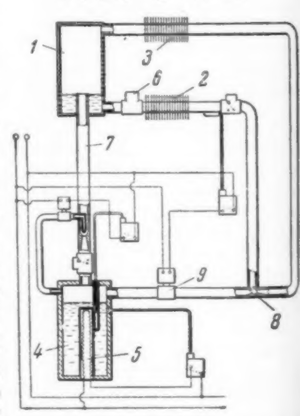
К реферату 348223 П.



34824 П. Бескомпрессорная холодильная установка. Остин (Nonreciprocating refrigeration unit. Austin Walter P.) [R. T. Patterson]. Пат. США 2637174, 5.05.53

Установка состоит из сборника *1* (см. рис.) жидкого хладагента (Х), испарителя *2*, конденсатора *3* и генератора *4*, в котором размещен электронагреватель *5*. Жидкий Х, находящийся в *1* под давлением, через дроссельный вентиль *6* поступает в *2*, где испаряется, воспринимая тепло из окружающей среды. Часть жидкого Х по трубке *7* поступает в *4*, где испаряется под влиянием тепла, сообщаемого *5*, причем давление в *4* выше, чем в *1*; пары Х из *4* через эжектор *8* направляются в *3*, подсасывая пары Х из *2*. В *3* происходит сжижение Х, который стекает в *1*. Кол-во паров Х, поступающих из *4* к эжектору *8*, регулируется соленоидным вентилем *9* в зависимости от т-ры в *2*. Ю. П.

К реферату 34824 П.

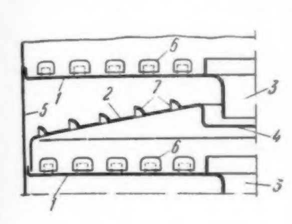


34825 П. Метод выпаривания или охлаждения жидкостей, в частности растворов солей Эбнер (Verfahren zum Eindampfen oder Kühlen von Flüssigkeiten, insbesondere Salzlösungen. Ebner Karl). [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 889145, 7.09.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 12, 2685 (нем.)]

Выпаривание жидкостей, выделяющих при этом твердые в-ва (напр., р-ры солей), выполняют в ваку-

умной установке (целесообразно многоступенчатой) при пропускании через жидкость воздуха или других газов. При этом газы равномерно распределяются по поверхности испарителя с помощью распределительной трубки и вводятся в подогретом состоянии. И. Л.

34826 П. Дистилляционная, ректификационная или промывная колонна. Фогельбуш (Destillier-, Rektifizier- oder Waschkolonne od. dgl. Vogelbusch Wilhelm). Пат. ФРГ 922286, 13.01.55



Колонна для контактирования паров или газов с жидкостями, отличающаяся тем, что между колпачковыми тарелками (КТ) *1* (см. рис.) установлены дополнительные сепарирующие тарелки (СТ) *2*. Жидкость с КТ стекает по осевому патрубку *3* в карман СТ *4* и оттуда движется к периферии по наклонной поверхности СТ; вблизи от корпуса колонны *5* жидкость перетекает на нижележащую КТ, по которой движется в направлении к осевому патрубку *3* и т. д. Пары (или газ), пройдя с помощью колпачков *6* через слой жидкости на тарелке, проходят через отверстия *7* в СТ, имеющие спец. конфигурацию и направляющие поток паров вдоль слоя текущей жидкости; затем пары изменяют направление своего движения и проходят через колпачки вышележащей КТ. В результате прохождения паров через СТ происходит коалесценция мелких капелек жидкости, увлеченных с контактной тарелки, и сепарация образовавшихся крупных капель. Ю. П.

34827 П. Усовершенствование метода отделения угольного ангидрида и сероводорода от газовых смесей. Бенсон, Филд (Perfectionnements relatifs au procédé de séparation de l'anhydride carbonique et du sulfure d'hydrogène d'avec des mélanges gazeux. Benson H. E., Field J. H.). Франц. пат. 1076348, 26.10.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 3, 474 (франц.)]

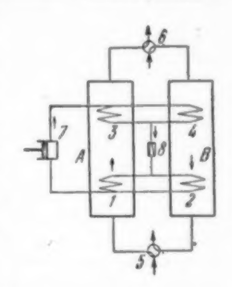
CO_2 и H_2S абсорбируют водн. р-рами карбоната, фосфата щел. металла или предельного аминоспирта при т-ре, близкой к т. кип. р-ра при нормальном давлении. Затем жидкость направляется в регенерирующую зону, в которой поддерживается давление ниже давления зоны абсорбции. При этом часть поглощенных газов выделяется. Затем р-р нагревается до кипения и остаток газов отгоняется паром. Регенерированный р-р вновь направляется без существенного охлаждения в зону абсорбции при т-ре, близкой к его т. кип. Ю. М.

34828 П. Усовершенствования, касающиеся обработки газов и жидкостей. Норман (Perfectionnements relatifs au traitement des gaz et des liquides. Norman William S.) [C. D. Patents Ltd]. Франц. пат. 1027111, 27.05.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 24, 5367 (нем.)]

Патентуется башня для абсорбции газов и паров жидкостью, футеровка, а также охлаждающие и распределит. устройства которой сделаны из графита. В. Ж.

34829 П. Процесс и аппаратура для очистки и сепарации газовых смесей, содержащих адсорбирующиеся компоненты (Process and apparatus for the purification and separation of gas mixtures containing absorbable constituents) [Ges. für Linde's Eismaschinen A.-G.]. Англ. пат. 698260, 14.10.53 [Abridgs. Specific. Invent., group 3, 340 (англ.)]

Очистка и сепарация газовых смесей производится с помощью твердых адсорбентов в двух параллельно соединенных адсорберах, один из которых загружается при проходе газовой смеси в одном направлении, в то время как другой разгружается пропуском промытого газа в противоположном направлении. Каждый адсорбер (см. рис.) снабжен постоянно действующими охладительными *1*, *2* и нагревательными *3*, *4* устройствами.



Поэтому свежий газ, проходящий через адсорбер *А* снизу вверх, охлаждается устройством *1* и нагревается устройством *3*. Соответственно промытый газ, движущийся в адсорбере *В* сверху вниз, нагревается посредством устройства *4* и охлаждается устройством *2*. Адсорбент в каждом адсорбере служит аккумулятором тепла. Аппарат работает непрерывно, причем для переключения газа на другую систему служат переключатели *5* и *6*. Циркуляция жидкого нагревательного и охлаждающего агента происходит в системе, состоящей из компрессора *7*, конденсаторов *3* и *4*, расширительного клапана *8* и испарителей *1*, *2*. Ю. С.

34830 П. Процесс экстракции растворителем. Финдли (Solvent extraction process. Findlay Robert A.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2717229, 6.09.55

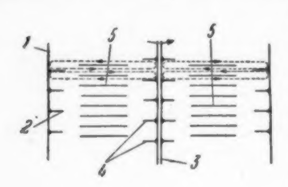
Для разделения близкокипящих смесей, таких как ароматич. углеводороды и парафины из бензина, газойля, предлагается схема процесса с применением экстракции. Р-ритель — двуокись S. Схема процесса основана на использовании содержащего парафины рафината из экстракционной колонны для газойля в качестве р-рителя в первичной и вторичной колоннах для бензина, где он извлекает ароматич. углеводороды бензина. К. С.

34831 П. Метод работы смесительно-отстойных экстракторов. Поффенбергер (Method of operating mixer-settler extractors. Poffenberger Noland) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США, 2714056, 26.07.55

Запатентован метод работы вертикальных многоступенчатых экстракторов (Э) с чередующимися зонами смешения и отстаивания. Легкая жидкость входит снизу Э и выводится вверху, а тяжелая жидкость подается сверху и отбирается внизу аппарата. При прохождении через Э объемные скорости потоков меняются на величину, соответствующую изменению объема каждой фазы. Чтобы поддерживать единственную поверхность раздела фаз по Э в заранее выбранной зоне осаждения, регулируется скорость одного из потоков. В зоне смешения происходит интенсивная рециркуляция тяжелой жидкости из вышележащей зоны осаждения и легкой из нижележащей зоны осаждения со скоростями этих жидкостей, во много раз бо́льшими, чем скорости входа в Э и выхода из него соответствующих потоков. Для сообщения между зонами имеются настолько узкие проходы, что скоростной напор проходящей жидкости предотвращает противоток из смежной зоны. В результате обеспечивается наиболее полное разделение фаз в зоне отстаивания и состояние, близкое к равновесному, между жидкостями, движущимися противотоком на каждой стадии экстракции. Показано применение этого метода к Э с тремя различными оригинальными конструкциями зон смешения. Н. З.

34832 П. Аппарат для осуществления контакта между двумя или несколькими фазами (Apparatus for bringing materials in two or more phases into intimate contact) [N. V. de Bataafsche petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 690730, 29.04.53

Аппарат (см. рис.) для экстракции масел р-рителями или других аналогичных операций представляет собой вертикально расположенный цилиндрич. бак 1 диам. D с рядом кольцевых перегородок 2. По оси бака размещен вращающийся вал 3 с дисками 4 диам. d_g, расположенными по высоте между 2 на дистанции δ. Для бака с диам.<50 см выбираются отношения $d_g / D < 1/5$ и $\delta / D < 1/7$. При $D > 100$ см δ / D следует выбирать от $1/7$ до $1/20$ (желательно $1/10$). Кольцевое пространство между 2 и 4 делится рядом пластин 5, которые располагаются по высоте на уровнях между 2 и 4. А. Р.



34833 П. Метод непрерывной кристаллизации твердых веществ из их растворов. Хук (Method for the continuous crystallization of solids from their solutions. Hoek Theodorus Johannes Josephus) [De Directie van de Staatsmijnen in Limburg]. Пат. США 2684891, 27.07.54

В вертикальный цилиндрич. кристаллизатор непрерывно поступает сверху р-р. Наружная поверхность кристаллизатора подвергается сильному охлаждению до т-ры, значительно ниже т-ры основной (центральной) массы в р-ре. При этом в периферийной зоне образуются зародыши кристаллов. Охлажденную периферийную часть р-ра медленно перемещают в центральную зону и обратно. При этом часть кристаллов растворяется в центральной более теплой части р-ра, а часть — растет, увеличиваясь в своем размере. Из нижней части кристаллизатора непрерывно отводят суспензию крупных кристаллов. М. Г.

34834 П. Способ и аппарат для непрерывной кристаллизации солей из горячих жидкостей. Брахе (Verfahren und Vorrichtung zum kontinuierlichen Auskristallisieren von Salzen aus in heißem Zustand anfallenden Flüssigkeiten. Brache Helmut) [Didier-Werke A.-G.]. Австр. пат. 175241, 25.06.53 [Chem. Zbl., 1954, 125, № 25, 5593 (нем.)]

Патентуется способ непрерывной кристаллизации солей из горячих протравных р-ров металлообрабатывающей пром-сти. Горячий р-р (напр., с т-рой 60—70°) при помощи сильного потока воздуха прогоняется через закрытый аппарат, устроенный так, что жидкость, многократно меняя направление движения, распыляется. Распыленная жидкость, ударяясь об отбойные поверхности, охлаждается и стекает вниз вместе с образующимися кристаллами. З. Л.

34835 П. Метод и аппарат для высушивания пастообразных продуктов и шламов в ступенчатой сушилке (Method of and apparatus for the drying treatment of sludgy and pasty products in a stage drier.) [Buttner-Werke, A.-G.]. Англ. пат. 698838, 21.10.53 [Fuel Abstrs, 1954, 16, № 1, 151 (англ.)]

Патентуется сушилка, которая занимает мало места и предотвращает агломерацию материала. Пастообразный материал подается на горизонтальную медленно вращающуюся верхнюю тарелку и после одного оборота сбрасывается скребком на 2-ую тарелку, расположенную под первой. После того, как материал прошел ряд тарелок и содержание влаги в нем понизилось настолько, что материал не сможет агломерироваться после дезинтеграции, скребок сбрасывает материал в устройство с колосниковой решеткой. Внутри указанного устройства вращается вал с пальцами, измельчающий материал на мелкие кусочки, которые проходят сквозь решетку и окончательно высушиваются на тарелках, расположенных под ней. Такое размалывание может быть повторено на различных ступенях в процессе высушивания. В. Р.

34836 П. Процесс и аппарат для контакта твердых тел и паров. Хиллард (Process and apparatus for contacting solids and vapors. Hillard George O., Jr) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2716587, 30.08.55

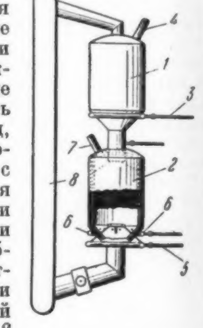
При контакте газов или паров с псевдоожиженными твердыми телами в противоточных аппаратах с ситчатыми или колпачковыми тарелками, напр. в аппаратах для проведения каталитич. процессов, имеет место увлечение газа дисперсной твердой фазой при перетекании ее по переточному каналу. За счет восходящего потока газа в переточном канале уменьшается производительность аппарата. Сущность патентуемого изобретения заключается в том, что для уменьшения кол-ва увлекаемого газа поток псевдоожиженного твердого тела при перетоке на нижележащую тарелку распределяется на большое число струек, что улучшает сепарацию газа. Для обеспечения этого верхняя часть переливного порога, установленного на перфорированной или снабженной колпачками тарелке, выполняется в виде решетки или сетки. В. К.

34837 П. Осуществление экзотермических реакций (Conducting exothermic reactions) [The Dorr Co.]. Австрал. пат. 163953, 21.07.55

При осуществлении экзотермич. р-ций между газами и гранулированными твердыми в-вами в псевдоожиженном состоянии необходимая миним. т-ра р-ции, лежащая ниже т-ры плавления реагирующих твердых в-в, поддерживается вдуванием в зону р-ции относительно холодных инертных газов. Ю. П.

34838 П. Способ переработки углеводородов. Хакмут (Method for improving hydrocarbons. Hachmuth Karl H.) [Phillips Petroleum Co.]. Канад. пат. 502376, 11.05.54

Аппарат для переработки газообразных углеводородов состоит (см. рис.) из нагревательной 1 и реакционной 2 камер. В камере 1 происходит нагревание гранулированных твердых частиц (ГТЧ) до 660—1900°; горючее вводится в 1 через 3, а продукты сгорания выводятся по линии 4. Нагретые ГТЧ под действием силы тяжести пересыпаются в камеру 2; в нижнюю часть 2 вводятся реагирующие углеводороды: в центральную часть по линии 5 подается углеводород, разлагающийся при более высокой т-ре (этан); по периферии, с помощью коллектора 6, вводится углеводород, разлагающийся при менее высокой т-ре (пропан или бутан). В результате р-ции образуется этилен, который выводится в смеси с другими продуктами р-ции по линии 7 из верхней части камеры 2. Из камеры 2 ГТЧ подаются элеватором 8 в верхнюю часть камеры 1. Ю. П.



34839 П. Аппарат для грануляции и перемешивания. Бёймер (Vorrichtung zum Formen oder Mischen. Beumer Bernhard). Пат. ФРГ 926609, 21.04.55

Для грануляции легкоспекающихся материалов предложено использовать аппарат тарельчатого типа с большой рабочей поверхностью. Он состоит из вращающейся тарелки диам. до 3 м с телескопически выдвигающимися стенками и приспособлениями для очистки (ПО) днища и стенок от образующегося нароста. ПО смонтировано в верхней открытой части

тарелки и представляет собой шпиндель с укрепленными на нем ножами, приводимый во вращение от руки или с помощью мотора. Шпиндель укреплен в суппорте, совершающем возвратно-поступательное движение по направляющей балке вдоль радиуса тарелки параллельно ее плоскому днищу. Движение суппорта ограничено конечными переключателями прямого и обратного хода. В случае использования установки для перемешивания вместо ножей шпиндель оснащается лопастями. Даны схемы аппарата и его частей. В. Г.

См. также: Процессы: гидродинамич. 33144, 33189, 34411, 34533; тепловые 31934, 33184, 33301, 34417; механич. 33152, 33422, 34304; массопередачи 31877, 31968, 33566, 33791, 34113, 34390, 34449, 34500. Реакционные аппараты 33467. Др. вопр. 33180

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

34840. **Предпосылки к созданию автоматического химического завода. Янг** (Prerequisites of the automatic chemical factory. Young A. J.), Instn. Prod. Engrs J., 1955, 34, № 10, 659—669 (англ.)
См. РЖХим, 1956, 28001.

34841. **Автоматическое регулирование в химической промышленности. Юль** (Om automatisk kontrol i den kemiske industri. Juul Flemming), Ingeniøren, 1955, 64, № 37, 733—736 (дат.)
Краткий обзор различных систем автоматич. регулирования. И. С.

34842. **Новые весы в строительстве. Ратсман** (Neuzeitliche Bau-Waagen. Rathsmann Erich), Bauingenieur, 1955, 30, № 8, 290—298 (нем.)
Обзорная статья, посвященная современным автоматич. весам и дозаторам для массовых строительных материалов (цемента, песка, гравия и др.). К. Ш.

34843. **Измерение давления на химических заводах. Фосетт** (Pressure measurement in chemical factories. Fawcett J. R.), Manufact. Chemist, 1954, 25, № 2, 53—56 (англ.)
Описываются конструкции пружинных и мембранных манометров и области их применения. Рассмотрены варианты защиты чувствительных элементов от агрессивных сред. Мембраны защищаются покрытием из серебра, платины и неметаллич. покрытиями — политетрафторэтиленом, резиной, политэном. Для защиты пружин применяются жидкостные буферы; они рекомендуются и для мембран. Для отделения буфера от рабочей жидкости предлагается овальная капсюля. Показана возможность применения манометров для измерения уровня и плотности жидкости при низких и высоких давлениях. В случае применения контактных манометров их можно использовать для регулирования уровня, расхода и т-ры. И. Ф.

34844. **Современное состояние измерения и Регулирования высокого давления. Часть I. Хау** (The present status of high pressure measurement and control. Part I. Howe Wilfred H.), ISA Journal, 1955, 2, №, 3, 77—79 (англ.)
Изложены данные о современном состоянии измерения высокого давления. Приводятся описания конструкций манометров с трубчатой одно- и многовитковой пружиной, а также краткие сведения об электрич. манометрах с чувствительным элементом из сплавов манганина и золотохрома. Даны характеристики, устанавливающие зависимость между давлением и изменением омич. сопротивления в чувствительных элементах из указанных выше сплавов. Наибольший верхний предел измерения по технич. манометрам высокого давления, достигнутый в США, по данным автора, составляет 14 000 $кг/см^2$. В работах доктора Бриджмена (Горвардский ун-т) достигнуты и бо́льшие величины давления. Помимо электрич. манометров дано описание одного из вариантов поршневого манометра, применяемого в качестве образцового при поверках приборов технич. назначения. К. Ш.

34845. **Гидравлические поршневые исполнительные механизмы для управления клапанами. Партридж, Вильсон** (Hydraulic techniques for piston- operated valves. Partridge F. M., Wilson G. C.), Instruments and Automat., 1955, 28, № 2, 286—287 (англ.)
Устройства ручного дистанционного управления задвижками и клапанами в промышленных трубопроводах, а также системы автоматич. регулирования давления и объемного расхода. К. Ш.

34846. **Индукционный расходомер «Tobiflux» Тоби** (Débitmètre à induction «Tobiflux». Tobi N. V.), Mesures et contrôle industr., 1954, 19, № 211, 807—808 (франц.)
Электромагнитный расходомер «Tobiflux» представляет собой трубку с двумя впаянными электродами, помещенную в поле электромагнита. При перемещении в трубке проводящей жидкости, в соответствии с законом электромагнитной индукции Фарадея, между электродами индуцируется э. д. с., пропорциональная скорости перемещения жидкости. Индуцированный ток усиливается и измеряется миллиамперметром, градуированным в единицах расхода. Во избежание поляризации электродов применяется переменное магнитное поле. Трубка выполнена из нержавеющей стали и изолирована электрически от измеряемой среды слоем вулканизированной резины или поливинилхлората. Преимущество расходомеров индукционного типа — линейность характеристики, независимость показаний прибора от величины плотности, вязкости, т-ры измеряемой среды, а также гидродинамич. режима потока. Прибор имеет устройство для компенсации колебаний напряжения (до 10%) и частоты (до 5%) питания, а также т-ры. Точность измерения составляет 3%. А. Н.

34847. **Высокотемпературный абсолютный регистрирующий дилатометр. Бодран** (Dilatomètre absolu enregistreur à haute température. Baudran A.), Bull. Soc. franç. céram., 1955, № 27, 13—24 (франц.; рез. англ., нем.)
Предложен дилатометр для измерения линейных изменений керамич. материалов в обжиговых печах при т-рах до 1700°; точность 1,2%. Термич. удлинение измерительного стержня с начальной длиной ~60 *мм* передается индуктивному датчику, включенному в индуктивный мост. Величина тока в диагонали этого моста находится в линейной зависимости от перемещения стержня индуктивного датчика, она регистрируется одновременно с т-рой с помощью потенциометра. Л. Б.

34848. **Тепломеры для крупных потребителей. Опферман** (Wärmemengenmesser für Großabnehmer. Opfermann Franz), Sanit. Technik, 1955, 20, № 9, 329—332 (нем.)
Описан принцип действия и конструкции нескольких видов приборов для измерения, кол-ва потребляемого тепла. Приведены таблицы с технич. характеристиками и областями применения ряда тепломеров. М. Л.

34849. **Методы регулирования pH. Сакко** (Metodi di regolazione del pH. Sacco Osvaldo), Misure e regolaz., 1955, 3, № 3, 93—100 (итал.)
Обзор методов регулирования pH р-ров. См. также РЖХим, 1955, 14376. А. Н.

34850. **Автоматическое регулирование кислотности в сатураторе с сернокислым аммонием. Манд-**

зуми, Мабути, Таката (硫安飽和槽母液酸性度の自動制御．眞泉壽，馬淵武，髙田嘉興），計側，Кэйсоку, J. Soc. Instrum. Technol., Japan, 1955, 5, № 6, 316—319 (япон.; рез. англ.)

Описано автоматич. регулирование кислотности маточного р-ра в сатураторе с сернокислым аммонием. Датчиком является pH-метр. Регулируется соотношение расходов аммиака и серной к-ты. При непрерывном произ-ве сернокислого аммония точность регулирования кислотности достигает ± 0,01 N. Приведены схемы регулирования и графики изменения параметра регулирования. А. Н.

34851. Автоматический звукосветовой сигнализатор выдержки времени при электролитическом полировании никелевых покрытий. Цапко А. С., Обмен техн. опытом Всес. проектно-технол. ин-та, 1955, № 3, 36—38

34852. Автоматическое регулирование промывки. Молер (Automatic rinsing control. Mohler J. B.), Metal. Ind., 1955, **87**, № 17, 343—346 (англ.)

Доказывается важность контроля конц-ии солей в воде после промывки деталей в процессах гальванич. обработки. Рекомендуется электрокондуктометрич. метод контроля. 2-позиционное регулирование конц-ии изменением подачи воды в промывной бак понижает расход воды в 2—10 раз при улучшении качества промывки изделий. Еще больше сокращается расход воды при применении 2-ступенчатой промывки в двух баках с противотоком. И. И.

34853. Контрольно-измерительные приборы и автоматика в целлюлозно-бумажном производстве. Гранат С. С., Бум. пром-сть, 1954, № 8, 10—13

Контроль и авторегулирование технологич. процесса в отбельном отделе сульфатно-целлюлозного з-да. Приведена принципиальная схема и описание приборов с указанием их выбора для процессов приготовления хлорной воды и отбелки целлюлозы, а также приборов для общецеховых замеров пара и воды. Помимо стандартных приборов, схемой предусмотрено применение ряда спец. устройств, разработанных Гипробумом. См. РЖХим, 1956, 24650. А. Л.

34854. Контрольно-измерительные приборы и автоматика в целлюлозно-бумажном производстве. Гранат С. С., Бум. пром-сть, 1955, № 1, 8—10

Контроль и авторегулирование технологич. процесса в выпарном цехе сульфатно-целлюлозного з-да. Приведены принципиальная схема и описание с указанием выбора приборов. Помимо стандартных приборов, схемой предусмотрено применение ряда спец. устройств (автоматич. плотномеры, пьезометрич. уровнемеры, сигнализаторы щелочности и др.). А. Л.

34855. Автоматическое управление гидравлическими прессами и машинами для литья под давлением. Краузе (Automatische Steuerung an hydraulischen Pressen und Spritzgußmaschinen. Krause Joachim), Kunststoffe, 1955, **45**, № 10, 438—442 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рассматриваются различные схемы управления гидравлич. прессами, работающими на воде и масле, и особенности арматуры управления. Программа работы пресса задается электрич. кулачковым устройством. Приводятся условия экономич. целесообразности полностью автоматизиров. прессов, в которых весь цикл прессования от закладки массы до выброса готового изделия происходит автоматически. И. И.

34856. Электронные приборы для защиты установок при сжигании жидкого и газообразного топлива. Дюсайи (Les dispositifs électroniques de sécurité dans les installations de chauffage à combustibles liquides ou gazeux. Dusailly J.-F.), Ingrs et techniciens, 1955, № 75, 43, 45, 47 (франц.)

Рассматриваются вопросы надежности защитной аппаратуры, контролирующей подачу топлива (мазута, газа) в различные промышленные печи. Механич. контрольные приборы (напр., мембранные) имеют зависимость от т-ры, запаздывание показаний и обладают рядом других недостатков. Автор рекомендует использовать фотоэлемент, управляющий электромагнитным соленоидным клапаном, регулирующим подачу топлива к горелкам. Управление осуществляется через усилитель и промежуточное реле в зависимости от цвета факела пламени. Система обладает высокой чувствительностью и является быстродействующей. Защитная аппаратура монтируется в непосредственной близости от печи. Она компактна и надежна. К. Ш.

34857. Автоматизация стендовых установок. Исследование качества катализаторов. Рот (Automatic instrumentation for bench scale units. Catalyst evaluation studies. Roth E. R.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 7, 1428—1432 (англ.)

Стендовая установка состоит из каталитич. реакционной камеры с печью, системы подачи газа и газосепаратора с регуляторами уровня жидкости и давления газа. Установка оборудована устройствами для отбора проб газа на анализ и аппаратурой для измерения расхода газа. Все элементы установки, включающие сосуды, трубопроводы, фитинги и клапаны, выполнены для условий работы с водородом под высоким давлением. Автоматизация установки обеспечивает возможность обслуживания двух установок одним оператором. Приведены некоторые конструктивные данные элементов автоматики. Стоимость всей установки составляет ~ 8000 долларов. Стоимость аппаратуры контроля и авторегулирования немного более половины этой суммы. Л. Ш.

34858. Каскадная система регулирования. Зиглер (An evaluation of cascade control systems. Ziegler J. G.), Oil and Gas J., 1954, **52**, № 48, 95—98 (англ.)

Приведены различные схемы каскадной системы регулирования, отличающиеся последовательным соединением нескольких пневматич. регуляторов, воздействующих в конечном итоге на один мембранный исполнительный механизм. Каскадная система позволяет точнее поддерживать соотношение переменных параметров, получать точные значения вторичных параметров, улучшать регулирование процесса за счет снижения времени запаздывания. В качестве примеров приводятся 10 различных схем каскадной системы регулирования в теплообменниках, в котельных и паротурбинных установках и других производственных агрегатах с использованием тепла. К. Ш.

34859. Автоматические учетные и обобщающие системы. Стерн (Automatic intelligence gathering systems. Stern Robert K.), Canad. Chem. Process., 1955, **39**, № 8, 55—57, 60, 62 (англ.)

Счетно-регистрирующий прибор фирмы Фишер и Портер автоматически (с помощью пишущей машинки) регистрирует в заданные промежутки времени поступающие к нему сигналы контролируемых параметров (до 400 сигналов) и классифицирует их. Преобразованные сигналы табулируются на спец. бланках. Оператор может изменять длительность контролируемых циклов. Прибор размещается в герметичном шкафу размером 75×135×240 *см*. Неэлектрич. сигналы преобразуются в электрич. Большая часть деталей, в том числе синхронные моторы, рассчитана на 10-летний срок эксплуатации. Контакторы рассчитаны на 1 год ($25 \cdot 10^6$ включений). Дана блок-схема и ее краткое описание. Л. Б.

34860 П. Указатель уровня жидкости. Гейлан, Негелин (Liquid level gauge. Galan Al-

bert C., Naegelin Louis D.). Канад. пат. 510846, 15.03.55

Поплавковый указатель уровня, отличающийся тем, что поплавок связан с калиброванной лентой, натянутой противовесом, а положение уровня отсчитывается по положению этой ленты в смотровом окошке. И. И.

34861 П. **Управление трубопроводами.** **Митхофф, Халл** (Operation of pipelines. Mithoff Robert C., Hull Donald E.) [California Research Corp.]. Пат. США 2706254, 12.04.55

Патентуются методы контроля смешения жидкостей в трубопроводах, плотности и распределения жидкостей, а также определения границ прохождения различных жидкостей по трубопроводу методом добавки радиоактивных изотопов в жидкость и измерения изменения радиоактивности жидкости в трубопроводе. И. И.

24862 П. **Программный регулятор температуры с фотоэлектрическим компенсатором.** **Вебер** (Temperaturregelange mit Programmregelung und Photozellenkompensator. Weber Wilhelm) [Hartmann & Braun A.-G.). Пат. ФРГ 876925, 18.05.53, [Stahl und Eisen, 1954, 74, № 1, 50 (нем.)]

Предлагается система регулирования т-ры, в которой один главный регулятор управляет несколькими вспомогательными регуляторами по определенной программе или заданному значению. Для достижения этой цели в анодную цепь фотокомпенсационного усилителя главного регулятора включены сопротивления, с которых снимаются напряжения, подаваемые навстречу сигналам вспомогательных регуляторов. И. И.

34863 П. **Способ определения загрязнений в инертных газах.** **Дрегер** (Process for detecting impurities in inert gases. Dräger O. H.) [Drägerwerk, H. und B. Dräger]. Англ. пат. 716015, 22.09.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 7, 4428 (англ.)]

Загрязнения в инертных газах могут быть обнаружены путем пропускания этих газов через электролитич. выпрямитель и измерения получающегося при этом тока утечки. Загрязнения в виде неорганич. ионов или органич. соединений разрушают защитный слой анода, определяющий нормальный обратный ток выпрямителя. Степень разрушения этого защитного слоя измеряется по соответствующему изменению обратного тока. В описанном методе применялись анодно-электролитные системы типа Fe-щелочь и Al-Na-HCO_3. Изменяя напряжение, можно качественно определить примеси, так как при разных напряжениях различные примеси влияют по-разному. И. И.

См. также: Контроль состава 24256, 34436. Контроль общетехнич. параметров 34157, 34362, 34405

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

34864. **Производственные отравления таллием.** **Эген** (Gewerbliche Thalliumvergiftung. Egen Bruno), Zbl. Arbeitsmed. und Arbeitsschutz, 1955, 5, № 5, 141—144 (нем.)

Обзор литературы о распространении, применении и токсич. свойствах соединений Tl. Библ. 10 назв. Б. Т.

34865. **Технические и медицинские мероприятия при работах, связанных с опасностью отравления свинцом. Производственное исследование.** **Малуф, Бавли, Бойлен** (The engineering and medical control of a lead hazard plant study. Maloof Clarence C., Bavley Harold, Boylen George W.), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1954, 15, № 1, 64—68 (англ.)

На з-де пластмасс было установлено, что в воздухе рабочей зоны смесительного отделения находится 0,27—5,30 *мг/м³* Pb, в связи с чем были проведены оздоровительные мероприятия, заключающиеся в ношении респираторов, герметизации пылящего оборудования с установкой местной отсасывающей вентиляции, а также в медицинском осмотре рабочих и переводе их на участки с меньшей вредностью. Содержание Pb в воздухе рабочей зоны почти всюду снизилось до предельно допустимой конц-ии. После проведения технич. и медицинских мероприятий признаки отравления рабочих перестали обнаруживаться. И. С.

34866. **Промышленная гигиена и медицинское обследование рабочих завода по производству тория.** **Алберт, Клевин, Фреско, Харли, Гаррис, Эйзенбуд** (Industrial hygiene and medical survey of a thorium refinery. Albert Roy, Klevin Paul, Fresco James, Harley John, Harris William, Eisenbund Merril), Arch. Industr. Health, 1955, **11**, № 3, 234—242 (англ.)

60 человек, работающих на з-де по произ-ву Th и редких земель из монацитной руды подвергались прямому действию Th^{232} и Th^{228}. Из этого числа ~30% работало при конц-ии радиоактивной пыли 100 распадов на *м³/мин*, 60% — при 100—1000 распадов на *м³/мин* и двое — при 2000 распадов на *м³/мин*. Конц-ия Th $< 2 \cdot 10^{-11}$ *кюри/л*. Интенсивность γ-излучения была значительной только на месте извлечения MsTh. Загрязненность поверхностей α-излучателями была чрезвычайно большой, остаточная же загрязненность — незначительной. При обследовании 21 рабочего из наиболее загрязненных цехов з-да у 4 из них (стаж работы 4—16 лет) были обнаружены начальные признаки пневмокониоза. Предлагается за переносимую конц-ию Th принять для U^{238} и U^{239} 70 распадов на *м³/мин*. Для Th переносимая конц-ия должна быть в 10—15 раз меньше, чем для Rn (10^{-11} *кюри/л*). В приложении описан метод определения Th в моче рабочих путем образования цветного комплекса с «торином» (динатриевая соль 2-[2-гидрокси-3,6-дисульфо-1-нафтилазо]-бензол-арсоновой к-ты). И. С.

34867. **Программа по промышленной гигиене для цеха экстракции бензола на нефтеперегонном заводе.** **Венабл** (An industrial hygiene program — for a benzene extraction plant in a petroleum refinery. Venable Fred S.), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1955, **16**, № 1, 46—51 (англ.)

Изложена программа мероприятий по охране здоровья рабочих нефтеперегонных з-дов от острых и хронич. отравлений бензолом. В нее входят анализ аварий, определения содержания паров бензола в воздухе, анализы крови и мочи, санитарное просвещение рабочих и инженерно-технич. персонала. Библ. 8 назв. С. Я.

34868. **Определение сернистого газа в атмосферном воздухе г. Москвы.** **Дубровская Ф. И.**, Информ.-метод., материалы Гос. н.-и. санит. ин-та, 1955, № 2, 27—32

Систематические определения степени загрязнения воздуха Москвы SO_2 проводились на стационарных пунктах, оборудованных аспирационными установками и организованных вдали от крупных отопительных

установок и других загрязняющих воздух источников. Для определения SO_2 воздух пропускали через стеклянный поглотитель с пористой пластинкой № 1, содержащий 10 *мл* 4%-го р-ра $KClO_2$ со скоростью 2 *л/мин* в течение 60 мин. Установленные среднегодовые конц-ии SO_2 с 1948 по 1952 г., вычисленные в среднем по всем пунктам наблюдения, колеблются от 0,37 до 0,73 *мг/м*^{3} воздуха и весьма высоки по сравнению с предельно допустимой конц-ией SO_2 (0,04 *мг/м*^{3}). Для снижения конц-ии SO_2 в воздухе рекомендуется проводить дальнейшую теплофикацию города, перевести на газовое топливо основные источники задымления, а до газификации их использовать малосернистый уголь при наличии сероулавливающих установок. Рекомендуется также осуществлять строительство новых электроцентралей за пределами Москвы, полностью электрифицировать пригородный железнодорожный транспорт и т. д. Б. Т.

34869. Новый способ быстрой индикации паров уксусного альдегида и ацетона в воздухе. Подклетнов Н. Е., Хим. пром-сть, 1954, № 6, 51—52

Для быстрого обнаружения паров ацетальдегида (I) и ацетона (II) в воздухе при конц-иях, начиная с 0,008 *мг/л*, применяется бензидин (III), образующий при взаимодействии с I и II окрашенные азометины — основания Шиффа. Прибор для индикации представляет собой стеклянную трубку, содержащую активированный силикагель, пропитанный 2%-ным р-ром III в чистом пиридине (т. кип. 114—116°). Исследуемый воздух просасывается через трубку со скоростью ~1 *л/мин.*, после чего трубка нагревается. При наличии в воздухе I или II появляется яркая оранжево-коричневая окраска. Е. Р.

34870. Техника безопасности при обращении с соединениями — продуктами нефтеперерабатывающей промышленности. Хайн, Джейкобсен (Safe handling procedures for compounds developed by the petro-chemical industry. Hine Charles Henri, Jacobsen N. W.), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1954, **15**, № 2, 141—144 (англ.)

Для обоснования профилактич. мероприятий при лабор. разработке хим. соединений (XC) необходима их токсикологич. оценка, которая производится либо на основании данных литературы, если XC известно, либо теоретически на основании связи хим. строения в-ва с его биологич. действием (когда имеется недостаточное кол-во XC и его структура близка к хорошо известным XC), либо путем экспериментов. Вначале определяются смертельные конц-ии XC, его раздражающее действие на кожу и глаза. Когда XC передано на полузаводскую установку, изучают повторное действие малых кол-в XC при разных путях их поступления в организм. В 30—90-дневном опыте определяют минимально действующие и непереносимые кол-ва XC. В последнюю очередь изучают механизм действия XC, пути возможной детоксикации, коэфф. распределения и выведения XC из организма. На добровольцах-людях определяют пороги запаха, раздражающего действия и т. д. Эти данные кладутся в основу установления предельно допустимых конц-ий XC. На всех стадиях разработки XC персонал предупреждается о возможной опасности, за ним ведется медицинское наблюдение, в случае необходимости устанавливается спец. вентиляция, экраны, выдается защитная одежда. Разрабатывается техника удаления отбросов и загрязнений, контроль за воздушной средой. Приводится таблица доз и конц-ий, по которым XC разбивается на 6 групп разной токсичности. И. С.

34871. Механизированная пескоструйная камера. Кулев Э. А., Хим. пром-сть, 1955, № 3, 161—162

При пескоструйной очистке бочек и баллонов рабочий находится в атмосфере, запыленной песком и остатками продуктов, выбрасываемых из указанной тары. Среди рабочих были случаи заболевания силикозом легких. Для оздоровления условий труда разработана герметизов. камера для механизиров. очистки тары. Схема камеры прилагается. А. Б.

34872. Изучение загрязнения атмосферы в районах, где нет промышленных предприятий. Блумфилд (Atmospheric pollution study of a non-industrial area. Bloomfield Bernard D.), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart, 1955, **16**, № 2, 141—150 (англ.)

В воздухе пригородов Детройта спектрографически найдено 22 элемента, из них главные: Ca, Si, Al, Mg, Pb и Fe. Для 8 мест отбора проб кол-во пыли составило в среднем 31,8 млн. частиц на 1 *м*^{3} воздуха. С уменьшением осадков кол-во твердых частиц возрастало. Конц-ия SO_2 колебалась в пределах 0,02—0,08 *мл/м*^{3} (в Детройте 0,05—0,10 *мл/м*^{3}). А. С.

34873. Защита против зараженной атмосферы. Постман (Protection against contaminated atmospheres. Postman Benjamin F.), Nat. Safety News, 1955, **68**, № 5, 24—25, 154—158 (англ.)

Обзор мер индивидуальной защиты рабочих промышленных предприятий от дыма, газов и пыли. Н. С.

34874. Воспламеняемость угольной пыли. Карпентер (The inflammability of coal dusts. Carpenter D. L.), Proc. S. Wales Inst. Engrs, 1954, **69**, № 2, 36—54 (англ.)

Исследование воспламеняемости угольной пыли было проведено в стандартных условиях. Многочисленные опыты позволили уточнить влияние на воспламенение угольных суспензий хим. природы угля, величины пылевых частиц, инертных примесей, зольности и влажности угольной пыли, конц-ии кислорода в дисперсионной среде и хим. активности угля. Дана схема аппарата, использованного для изучения воспламеняемости угольной пыли. Б. Т.

34875. Взрывоопасность ацетилнитрата. Кёниг (Warnung vor Acetylnitrat. König W.), Chem. Technik, 1955, **7**, № 2, 121 (нем.)

При открывании склянки с чистым перегнанным ацетилнитратом (I) произошел взрыв с тяжелыми последствиями. Указываются меры предосторожности при работе с I. Н. С.

34876. Пожарная защита. Бросьер (Let's talk fire protection. Brosier Mark), Telephony, 1955, **149**, № 2, 21—23, 39 (англ.)

Рассмотрена область применения различных типов огнетушителей в зависимости от классификации пожаров. К классу А относятся пожары лесоматериалов, бумаги и др., тушение которых производится водой. Класс В охватывает пожары жиров, нефти, бензина и других воспламеняющихся жидкостей, которые тушат преграждением доступа кислорода воздуха. К классу С относится загорание электрооборудования, моторов, генераторов, для тушения которых используются агенты, не проводящие ток и не портящие оборудование. В зависимости от класса пожара используется тот или иной тип огнетушителей, описание устройства и принцип работы которых приводятся. Б. Т.

34877. Последствия нарушений правил проектирования и эксплуатации даутермовых установок. Баджер (What not to do with dowtherm systems. Badger W. L.), Chem. Engng, 1955, **62**, № 5, 192—196 (англ.)

Описаны случаи нарушения правил проектирования и эксплуатации даутермовых установок, имевшие опасные последствия (пожары, взрывы, нарушение требуемой т-ры, попадание содержимого реакторов в даутерм и пр.). Рекомендованы предупредительные меры; обязательность автоматич. контроля нижнего уровня

жидкого даутерма в испарителе и соответствующего экранирования труб; недопустимость вывода паров из предохранительного клапана в помещение котельной; соблюдение проектной мощности даутермовой установки и пр. Н. К.

34878. Испаряющиеся огнегасительные жидкости. Кингман (Vapourising liquids in the extinction of fire. Kingman F. E. T.), Fire, CFOA/IFE Conferences suppl., 1955, Sept., 8, 10 (англ.)

Испаряющиеся огнегасительные жидкости должны соединять высокую эффективность тушения с низкой токсичностью и не должны давать корродирующих продуктов разложения при тушении пожаров. Ни один из применяемых для тушения продуктов (CO_2, CCl_4 и CH_3Br) полностью не удовлетворяет этим требованиям. CO_2 при низкой токсичности имеет невысокую эффективность, кроме того, емкости для хранения CO_2 должны обладать высоким сопротивлением давлению. CH_3Br имеет высокую эффективность, но обладает высокой токсичностью. CCl_4 сам по себе менее токсичен, но и менее эффективен и, кроме того, образует большие кол-ва токсич. в-в при огнетушении. Вновь испытанные галогенированные парафиновые углеводороды, включающие хлорбромовые (CH_2ClBr и др.) и фторбромовые соединения ($CBrF_3$ и др.), дали хорошие результаты. Описаны методы испытаний токсичности огнегасительных в-в и продуктов их термич. разложения. Приводятся наиболее эффективные технич. приемы тушения пожара. Б. Т.

34879. Промышленные отсасывающие устройства. Рёчер (Industrielle absaugungsanlagen. Rötscher Heinrich), Gesundh.-Ingr, 1954, 75, № 19/20, 311—318 (нем.)

Рассматриваются формы местных отсосов, правильность их установки и ф-лы расчета необходимых скоростей отсасываемого воздуха. И. С.

34880 П. Устройство для предотвращения образования взрывчатых смесей. Джонас (Vapor purging system. Jonas Julius) [Northrop Aircraft, Inc.]. Пат. США, 2711842, 28.06 55

Запатентовано устройство для предотвращения образования взрывчатой смеси в свободном пространстве бака с жидким горючим. По мере убыли жидкого горючего освобождающееся в баке пространство заполняется парами того же горючего, поступающего по соединительному трубопроводу из вспомогательного бачка, расположенного под баком и имеющего электрич. нагревательный элемент. Главный и вспомогательный баки соединены между собой системой трубопроводов и клапанов, регулирующей поступление жидкости из главного бака в вспомогательный. Включение нагревательного элемента вспомогательного бака производится автоматически по мере убыли горючего из главного бака. Ю. С.

См. также: Отравления и борьба с ними 33049; 10995Бх, 11152—11155Бх, 11157Бх, 11158Бх. Борьба с запыленностью 34750—34754

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

30 Заказ 304

T

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

27

51,

cal

cal

ke

568

286

ries,

505,
929,
4838
Ges.
4382
Co.

and
33507
34815
34816
33668
Inc.

34145 .
ity of

Usines

33835,

34147
688
Ges.

Corp.

33662,
0
33608,

ompson,

33559,

es. and
etechnik

es. 33449

33694,

, Inc.
51

nt Corp.

o. 33005,
0, 33636,
6, 34744
Marketing

o. 33033
o. 32950,



Технический редактор *Л. М. Хелемская*

Подписано к печати 23/VII-1956 г. Формат бумаги 84×108¹/₁₆ Бум. л. 14⁷/₈ Печ. л. 48,79
Уч.-изд. 91,3 Тираж 4800. Зак. 304 Т-05357

2-я тип. Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 22 руб. 50 коп.



ия.

II.

д-
Р.

та

ук
тр.

ей
н-
47.

и

ем.